ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1864.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. WURTZ ET VERDET.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME II.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1864

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES CHLORURES ET LES BROMURES DE PHOSPHORE,

PAR M. ERNEST BAUDRIMONT,
Docteur ès Sciences.

Les Mémoires qui vont suivre ont été présentés successivement à l'Académie des Sciences pendant le cours des années 1860-61-62, et ont été insérés au *Recueil des Savants étrangers* (1). Ils représentent les éléments d'un travail péniblement amassés pendant trois années consécutives, dans les rares instants de loisir que me laissent mes occupations quotidiennes.

RECHERCHES SUR L'ACTION EXERCÉE PAR LE CHLORIDE PHOSPHORIQUE SUR UN CERTAIN NOMBRE D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES (2).

Quoique l'étude de l'action que peut exercer le *chloride phosphorique* sur les *éléments chimiques* ne soit que d'un intérêt secondaire comparativement aux réactions brillantes et fécondes qu'il détermine en présence des composés mi-

(1) *Voir* le Rapport de M. Pelouze sur ces divers travaux (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 419; 1862).

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI, p. 823; 1860.— *Ibid.*, t. LIII, p. 637; 1861.

néraux ou organiques, j'ai pensé cependant qu'il ne serait pas inutile de l'entreprendre et qu'elle fournirait peut-être quelques faits nouveaux, ou tout au moins qu'elle pourrait conduire à des résultats généraux qu'il est toujours bon de connaître.

J'ai pu soumettre vingt-cinq corps simples à l'action de PCl^5. Ce sont : *l'hydrogène, l'oxygène, le soufre, le sélénium, l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le chlore, le brome, l'iode, le carbone, le sodium, le zinc, le cadmium, l'aluminium, le fer, l'étain, le cuivre, le plomb, le bismuth, le mercure, l'argent, l'or et le platine.*

Voici les observations auxquelles ces recherches ont donné lieu.

Action de PCl^5 *sur l'hydrogène.* — Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène pur et sec dans un tube de verre chauffé au rouge, dans lequel on dirige en même temps des vapeurs de chloride phosphorique, j'ai reconnu qu'il y avait formation de gaz chlorhydrique et de chloride phosphoreux liquide, PCl^3, qui vient se condenser dans un récipient refroidi à cet effet. Mais l'action de l'hydrogène ne s'arrête pas là; une certaine quantité de phosphore est mise en liberté sous la forme de phosphore ordinaire qui, par la chaleur prolongée du tube, passe peu à peu à l'état de phosphore rouge. De plus, il se dégage un gaz qui possède la propriété de brûler avec une flamme d'un beau vert émeraude, en produisant des vapeurs blanches d'acide phosphorique. Ce gaz m'a paru être un mélange d'hydrogène phosphoré gazeux avec l'excès d'hydrogène libre. Quoique non inflammable spontanément, il fume beaucoup à l'air au moment où il vient d'être produit; puis il dépose bientôt après un léger enduit jaunâtre qui paraît n'être que du phosphure d'hydrogène solide.

Dans ces circonstances, l'hydrogène porte donc son action tout à la fois sur le chlore et sur le phosphore de PCl^5.

Action de PCl^5 *sur l'oxygène.* — A la température rouge sombre, l'oxygène pur et sec agit aussi sur les vapeurs de PCl^5. Cette réaction est accompagnée d'une belle lumière phosphorescente qui illumine le tube dans lequel elle se produit. Il se fait dans ces conditions un dégagement considérable de chlore. Le tube retient des flocons lanugineux d'anhydride phosphorique qui attaque peu à peu le verre et le trou dans les parties chauffées au rouge. Enfin, on voit se condenser, dans le récipient refroidi qui fait suite au tube, un liquide coloré en jaune par le chlore qu'il retient en dissolution. Ce liquide, agité avec du mercure, puis distillé, passe incolore. Il bout vers 110 degrés. Il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique sans trace d'acide phosphoreux : c'est donc du chloroxyde de phosphore PCl^3O^2.

J'insiste sur l'ensemble de cette réaction, laquelle, selon moi, est le premier exemple de la substitution directe de l'oxygène libre au chlore combiné.

Action de PCl^5 *sur le soufre.* — Lorsqu'on ajoute 4 équivalents de soufre à 1 équivalent de PCl^5 et qu'on chauffe le mélange, il se liquéfie complétement. Le produit est jaune et possède une odeur de chlorure de soufre. Soumis à la distillation, il commence à bouillir vers 100 degrés, et le point d'ébullition s'élève jusqu'à 150 degrés environ. La portion de liqueur qu'on a recueillie entre 125 et 150 degrés dépose, après un certain temps, des cristaux ressemblant assez à ceux de PCl^5, mais qui sont d'une autre nature que ce dernier. M. Gladstone, qui le premier a étudié cette réaction (1), admet qu'il se forme deux produits dans ces circonstances : 1° un liquide distillant à 118 degrés, décomposable par l'eau en chlorosulfure de phosphore, et dont la composition peut être représentée par

(1) Millon, *Annuaire de Chimie*, p. 65; 1851.

$PCl^3, 2(S^2Cl)$; 2° des cristaux qui auraient pour formule PCl^5S^4.

D'après Gerhardt (1), PCl^5 se comporterait avec le soufre comme avec les sulfures. Selon lui, la combinaison dont M. Gladstone a annoncé l'existence ne serait qu'un mélange de chlorure de soufre et de chlorosulfure de phosphore.

Il est très-difficile de juger la question. En opérant par distillations fractionnées, on n'obtient isolément ni PCl^3, ni PCl^3S^2, ni protochlorure de soufre S^2Cl. De plus, le traitement par l'eau du liquide admis par M. Gladstone le décompose sans donner sensiblement de chlorosulfure, contrairement à l'opinion de ce chimiste; tandis que les cristaux qu'il a obtenus se décomposent par l'eau, en produisant surtout du PCl^3S^2.

Quoi qu'il en soit, la réaction entre le soufre et PCl^5 se passe entre 4 équivalents du premier et 1 équivalent du deuxième,

$$PCl^5 + 4S = PCl^5S^4,$$

quel que soit l'arrangement qu'on veuille donner à ce produit.

J'ai pu me convaincre qu'un excès de soufre ne changeait rien à la réaction. En distillant un mélange de 1 équivalent de protochlorure de phosphore avec 2 équivalents de protochlorure de soufre, j'ai obtenu un liquide que la distillation fractionnée ne peut séparer, ni en PCl^3 ni en S^2Cl, et qui abandonne peu à peu des cristaux qui paraissent identiques avec ceux que donnent le soufre et PCl^5. L'eau les transforme aussi en PCl^3S^2; mais l'analyse que j'en ai faite ne m'a conduit à aucune formule satisfaisante, sans doute parce que ces cristaux étaient accompagnés de chloride phosphorique qui a pu prendre naissance à l'aide d'un

(1) *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 823.

peu de bichlorure de soufre, SCl, que pouvait contenir le protochlorure S^2Cl.

Je reviendrai peut-être plus tard sur cette question, sur laquelle je ne décide rien en ce moment.

Action de PCl^5 *sur le sélénium.* — Lorsqu'on met en contact 4 équivalents de sélénium avec 1 équivalent de PCl^5 et qu'on chauffe le mélange, la réaction se manifeste assez promptement. Elle est complète, car il ne reste ni sélénium libre, ni PCl^5. Ces deux corps se transforment en un liquide rouge-brun, lequel est un mélange de PCl^3 avec du protochlorure de sélénium; en effet, soumis à la distillation fractionnée, il se partage nettement en deux parties inégalement volatiles. La première passe incolore vers 80 degrés; l'eau la décompose en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux, sans aucun dépôt de sélénium, si on a eu le soin de la rectifier une deuxième fois. Or, dans ces circonstances, la moindre trace de sélénium serait accusée par son apparition dans le liquide, sous forme de précipité rouge, et cela pour deux motifs distincts : le premier, parce que le protochlorure de sélénium S^2Cl est décomposable par l'eau en acide chlorhydrique, acide sélénieux et sélénium; le second, parce que l'acide sélénieux qui se formerait alors en présence de l'acide phosphoreux serait réduit, même à froid, par ce dernier, en acide phosphorique et en sélénium, ainsi que je l'ai reconnu. La deuxième partie n'entre en ébullition qu'au delà de 100 degrés. Elle constitue un liquide d'un rouge brunâtre, qui n'est autre chose que du protochlorure de sélénium, que l'eau décompose en acide chlorhydrique, acide sélénieux et sélénium. Le perchlorure de phosphore et le sélénium réagissent donc d'après l'équation suivante :

$$PCl^5 + 4\,Se = PCl^3 + 2(Se^2Cl).$$

J'ai cherché à ne faire intervenir que 1 équivalent de

sélénium pour 1 équivalent de PCl^5, afin d'avoir

$$PCl^5 + Se = PCl^3 + SeCl^2.$$

Mais il n'en a pas été ainsi, et les deux corps ont réagi comme précédemment, avec production de $PCl^3 + Se^2Cl$, tandis que l'excès de PCl^5 est resté libre. Le perchlorure de sélénium $SeCl^2$ ne peut donc pas se former dans ces circonstances. Ceci est certain, car j'ai fait bouillir du protochlorure de sélénium sur PCl^5, sans qu'il ait été possible d'obtenir une réaction. Cependant PCl^5 peut se combiner avec $SeCl^2$ et former avec lui un composé jaune qui devient rouge vermillon à chaud. L'étude en sera faite dans un autre paragraphe.

Dans ces diverses circonstances, je n'ai pu constater la formation d'un composé PCl^3Se^2 correspondant au chlorosulfure de phosphore. Ce corps ne se forme pas non plus lorsqu'on fait passer de la vapeur de PCl^5 sur du séléniure de plomb chauffé au rouge. Cependant il y a là une action évidente, car il se produit du chlorure de plomb, du protochlorure de phosphore et du protochlorure de sélénium, ainsi que du perchlorure $SeCl^2$ qui reste combiné avec un excès de PCl^5.

J'ai encore cherché à obtenir le chlorosélénure de phosphore PCl^3Se^2 par l'action de PCl^5 sur le séléniure d'antimoine $SbSe^3$, par celle du phosphore sur $SeCl^2$, par celle de PCl^5 sur le persélénure de phosphore PSe^5. Aucune de ces tentatives n'a pu me procurer ce corps. Cependant PCl^5 réagit énergiquement sur $SbSe^3$, à l'aide d'une faible élévation de température; il se fait du $PCl^3 + SbCl^3 + Se^2Cl$, produits qu'on ne peut séparer facilement et dont les deux derniers forment peut-être entre eux une combinaison particulière.

En fondant 3 équivalents de PCl^5 avec 2 équivalents de

PSe^5, au lieu d'obtenir

$$3(PCl^5) + 2(PSe^5) = 5(PCl^3Se^2),$$

il ne se fait que du protochlorure de phosphore et du protochlorure de sélénium, tandis qu'une grande partie du phosphure reste inattaquée.

Quant au phosphore, il détruit aussi bien le perchlorure que le protochlorure de sélénium : il se fait PCl^3 et tout le sélénium devient libre (1).

Action de PCl^5 *sur l'arsenic.* — L'arsenic métallique en poudre décompose PCl^5 avec une grande facilité. A peine a-t-on besoin de chauffer le mélange. La réaction est brusque, instantanée. Il y a élévation de température et une partie de PCl^5 est volatilisée avant d'avoir réagi, ce qui, du reste, arrive avec la plupart des métaux. On obtient du protochlorure de phosphore et du chlorure d'arsenic $AsCl^3$, qui distillent ensemble et qu'on peut ensuite séparer l'un de l'autre par rectification, le PCl^3 bouillant à 78 degrés et le $AsCl^3$ à 132 degrés :

$$3(PCl^5) + 2As = 3(PCl^3) + 2(AsCl^3).$$

Quand, au lieu de fractionner ce mélange par distillation, on le traite par l'eau, il se produit une réaction très-vive par décomposition des deux chlorures. On voit se former un dépôt brun assez considérable qui, recueilli et examiné, n'est autre chose que de l'arsenic métallique.

Cette réduction doit être rapportée bien certainement à l'action de l'acide phosphoreux sur l'acide arsénieux, tous deux à l'état naissant ; il se fait de l'acide phosphorique et de l'arsenic

$$3(PO^3) + 2(AsO^3) = 3(PO^5) + 2As.$$

---

(1) On a retranché les paragraphes relatifs à l'action de PCl^5 sur l'azote, le phosphore, le chlore, le brome et le carbone, ainsi que sur le cuivre, le plomb, le bismuth, le mercure et l'argent. (*Voir* la *Thèse* originale d'où ces Mémoires sont extraits.)

Du reste, j'ai pu constater que l'acide arsénieux en poudre était réduit en présence du protochlorure de phosphore et de l'eau. Il en est de même pour l'acide arsénique, mais avec plus de difficulté. Dans les deux cas, tout l'arsenic n'est pas précipité, car en ajoutant un sulfite à la liqueur filtrée et faisant bouillir, on obtient un précipité jaune que l'ammoniaque peut dissoudre : c'est de l'orpiment ; tandis que le soufre seul, provenant de la réduction de l'acide sulfureux par l'acide phosphoreux de PCl^3, n'est pas soluble dans ce véhicule.

Action de PCl^5 *sur l'antimoine.* — L'antimoine très-divisé agit mieux encore que l'arsenic sur PCl^5. Aussitôt le mélange des deux corps, la température s'élève beaucoup, les éléments réagissent brusquement et il se volatilise du protochlorure de phosphore, du protochlorure d'antimoine et l'excès de PCl^5. Par la distillation, il est facile de séparer totalement PCl^3 du protochlorure d'antimoine. Quant à l'excès de PCl^5, il contracte peut-être une combinaison avec $SbCl^3$. Si on opère toujours dans les mêmes circonstances, un excès d'antimoine ne change rien à la réaction

$$3(PCl^5) + 2Sb = 3(PCl^3) + (2\,SbCl^3).$$

Mais si les vapeurs de PCl^5 rencontrent l'antimoine à une température très-voisine du rouge sombre, alors la déchloruration est complète ; il se fait du protochlorure d'antimoine et tout le phosphore est mis en liberté. L'excès de phosphore n'offre aucune trace de phosphure d'antimoine.

Le protochlorure de phosphore lui-même est complétement détruit par l'antimoine en $SbCl^3$ et en phosphore.

L'antimoine est certainement le métal qui décompose PCl^5 avec le plus de facilité.

Action de PCl^5 *sur l'iode.* — Lorsqu'on chauffe dans une cornue 3 équivalents de PCl^5 avec 2 équivalents d'iode, il se fait une réaction inattendue : le mélange abandonne un liquide coloré en violet, qui n'est autre chose que du proto-

chlorure de phosphore entraînant avec lui une certaine quantité d'iode qui le colore. Puis on voit se sublimer ensuite un corps d'un beau jaune orangé, cristallisable en aiguilles, et qui se trouve mêlé à un léger excès d'iode. En recueillant ce produit et le sublimant de nouveau avec précaution, on finit par éliminer l'iode, qui est plus volatil que lui.

Ce corps, soumis à l'analyse, aurait pour formule PCl^5, ICl. Il paraît résulter de la combinaison de PCl^5 avec le protochlorure d'iode ICl. J'ai pu l'obtenir par synthèse directe, en faisant réagir le protochlorure d'iode sur PCl^5. Les deux produits se combinent l'un à l'autre en se solidifiant immédiatement. Le même composé prend encore naissance au contact de PCl^3 avec le perchlorure d'iode ICl^3. Tous deux réagissent très-énergiquement l'un sur l'autre. Je donnerai plus loin l'étude plus complète de ce chlorure double.

Le perchlorure de phosphore et l'iode réagissent donc d'après l'équation

$$3(PCl^5) + 2I = 2(PCl^5, ICl) + PCl^3.$$

Action de PCl^5 *sur le sodium.* — Lorsqu'on met quelques tranches de sodium en contact à froid avec PCl^5, le métal se recouvre immédiatement de chlorure de sodium qui s'oppose à une action complète des deux corps. Mais si, ayant fondu le sodium dans un tube à essais, on laisse tomber sur lui du chloride phosphorique, on remarque presque une détonation, accompagnée d'une magnifique incandescence qui se prolonge jusqu'à ce que les deux substances aient épuisé leur action. Celle-ci est tellement vive, qu'on ne doit opérer que sur de très-petites quantités de matière ; il se fait alors du chlorure de sodium et du phosphure du même métal, quand ce dernier est en excès. Autrement il peut se former du PCl^3. Quand on traite le résidu par l'eau, il se dégage de l'hydrogène phosphoré, presque tou-

jours spontanément inflammable. On comprend facilement que la réaction puisse aller jusqu'à la déchloruration complète de PCl^5, avec formation de phosphure de sodium, lorsqu'on songe aux affinités énergiques de ce métal.

Action de PCl^5 *sur le zinc.* — 2 équivalents de zinc en poudre réagissent énergiquement sur 1 équivalent de PCl^5, lorsqu'on élève un peu la température. Il se forme du chlorure de zinc et du chloride phosphoreux

$$PCl^5 + 2Zn = PCl^3 + 2(ZnCl).$$

Tous deux passent en partie à la distillation, ainsi qu'un excès de PCl^5, qui est volatilisé par la chaleur produite. La réaction est plus régulière avec du zinc en grenaille. Si l'on dirige les vapeurs de PCl^5 sur le zinc chauffé au rouge sombre, alors la déchloruration est complète : on obtient du chlorure de zinc, du phosphore libre et du phosphure de zinc; de telle sorte qu'en traitant le résidu par les acides, il se dégage de l'hydrogène phosphoré. Cette réaction se produit assez souvent, rien qu'en chauffant directement PCl^5 avec un excès de zinc en poudre, dans un tube à essais.

Lors de l'action de PCl^5 sur Zn au rouge sombre, le chlorure de zinc formé paraît se combiner avec l'excès de PCl^5 pour donner un chlorure double qu'il est presque impossible d'isoler des autres substances. Je l'étudierai plus tard en cherchant à le préparer directement.

Action de PCl^5 *sur le cadmium.* — Le cadmium, contrairement à ce que l'analogie semblait indiquer, est à peine attaqué lorsqu'on chauffe dans une cornue avec du PCl^5. Celui-ci se volatilise seul et se condense ensuite, tandis que le métal reste presque intact. Cependant, en répétant l'expérience plusieurs fois de suite, on trouve, à la fin, un peu de chlorure de cadmium dans la cornue.

Action de PCl^5 *sur l'aluminium.* — La réaction de l'aluminium sur PCl^5 se fait très-énergiquement lorsqu'on

chauffe les deux corps dans une cornue : il se produit du chloride phosphoreux et du chlorure d'aluminium, le tout accompagné d'une incandescence qui détermine la fusion de l'aluminium en excès

$$4\,Al + 3\,(PCl^5) = 2\,(Al^2Cl^3) + 3\,(PCl^3).$$

Mais à cette première réaction en succède une autre. Si on laisse retomber PCl^3 sur l'aluminium, au lieu de le chasser par distillation, alors le métal, étant à une température très-élevée par suite de l'incandescence qui s'est développée, détermine la réduction de PCl^3 en chlorure d'aluminium et en phosphore libre qui se sublime.

Ces deux réactions de l'aluminium sont consécutives et des plus manifestes, quand on fait l'opération dans un simple tube à essais. D'après cela, on comprendra facilement que, si l'on fait passer du chloride phosphorique en vapeur sur de l'aluminium chauffé au rouge sombre, la réaction soit très-vive; le métal entre en fusion avec incandescence; du phosphore se dépose sur les parois du tube, tandis que PCl^3 distille seul. Il se forme peut-être en même temps un peu de phosphure d'aluminium. De plus, le chlorure d'aluminium obtenu peut s'unir à l'excès de PCl^5 sous forme de chlorure double. Mais ce composé, pour être étudié, doit être préparé par voie directe.

L'aluminium est donc un métal dont l'action sur PCl^5 est remarquablement puissante.

Action de PCl^5 *sur le fer.* — Le fer réduit agit sur PCl^5 dès la température ordinaire. S'il est en limaille, il se chlorure aussi très-facilement au contact du même corps, en les chauffant directement l'un avec l'autre : il se fait du protochlorure et du perchlorure de fer, ainsi que du chloride phosphoreux. On obtient en même temps un composé double entre le perchlorure de fer et le chloride phosphorique en excès. La déchloruration de ce dernier est complète bien avant la chaleur rouge, quand on agit sur un

excès de métal chauffé dans un tube; on obtient alors du phosphore et du protochlorure de fer.

Action de PCl^5 *sur l'étain.* — En chauffant ces deux corps au contact, l'action se passe paisiblement avec production de chloride phosphoreux et d'un produit blanc qui ne se sublime que lorsque l'excès de PCl^5 a été chassé. Le produit blanc, purifié par sublimation, n'est autre chose qu'un chlorure double de la formule PCl^5, $2(SnCl^2)$, produit qui a été déjà signalé par M. Caselmann. Il sera examiné plus loin. Sa formation, des plus nettes, a lieu d'après l'équation

$$3(PCl^5) + 2Sn = PCl^5, 2(SnCl^2) + 2PCl^3.$$

Un excès d'étain ne donnerait que PCl^3 et du bichlorure d'étain. Je n'ai pas essayé l'action de ces deux corps au rouge, mais il est probable qu'elle serait analogue à celle que déterminent les autres métaux.

Action de PCl^5 *sur l'or.* — L'or obtenu par la précipitation de son chlorure à l'aide de l'acide oxalique est attaqué par PCl^5, avec formation de chloride phosphoreux et de trichlorure d'or. L'action, quoique peu marquée, est évidente; car si on isole le produit, qu'on a dû ne pas trop fortement chauffer, on peut alors reconnaître : 1° qu'une plus forte chaleur le décompose avec production de chlore et retour de l'or à l'état métallique; 2° qu'il est en grande partie soluble dans l'eau, qui renferme après cela du chlorure d'or.

L'action de PCl^5 au rouge n'a pas été essayée, le chlorure d'or étant décomposable avant cette température.

Action de PCl^5 *sur le platine.* — Le platine en éponge est attaqué avec une remarquable facilité par le perchlorure de phosphore; il se fait du PCl^3, du bichlorure de platine, et un chlorure double de platine et de PCl^5 qui fond et se sublime, si PCl^5 est en excès. L'extrême facilité avec laquelle se fait cette réaction m'a engagé à l'essayer

sur le platine laminé : celui-ci agit de même, quoique avec moins d'énergie.

Cette réaction me paraît excessivement remarquable, puisqu'elle donne naissance à un chlorure double de phosphore et de platine qui peut être réduit en vapeur et distillé. Or, je n'ai trouvé, jusqu'à présent, parmi tous les faits connus, aucune description d'un composé de ce métal qui fût volatil. Je ferai plus loin l'étude de ce chlorure double.

Ce n'est pas seulement le chloride phosphorique qui agit sur les métaux, ils peuvent être attaqués aussi par le chloride phosphoreux. En effet, toutes les fois que j'ai tenté l'action d'un métal porté au rouge, sur PCl^5 en vapeur, j'ai répété l'expérience en substituant à ce dernier la vapeur de PCl^3, lequel m'a fourni les mêmes résultats de déchloruration et de mise en liberté du phosphore.

Résumé. — De l'ensemble de ces recherches, on peut déduire les généralités suivantes :

1° Les éléments chimiques désignés sous le nom de *métalloïdes* exercent sur le *chloride phosphorique* une action assez variée.

2° L'oxygène, en donnant naissance à du chloroxyde de phosphore, offre un cas remarquable de substitution directe de ce gaz au chlore.

3° Le soufre et le sélénium n'agissent pas de la même manière. Le premier donne des combinaisons entre PCl^3 et S^2Cl. Le deuxième produit nettement du chloride phosphoreux et du protochlorure de sélénium Se^2Cl, libres tous deux. De plus, le sélénium ne fournit pas de chlorosélénure de phosphore PCl^3Se^2 ; mais on peut obtenir une combinaison de PCl^5 avec le perchlorure de sélénium $SeCl^2$.

4° L'iode réagit sur PCl^5 en donnant du protochlorure d'iode ICl, qui se combine avec l'excès de PCl^5 pour former le composé PCl^5,ICl.

5° Les *métaux*, quand on les fait réagir par simple mélange, à une température de 130 à 140 degrés (point de volatilisation de PCl^5), donnent naissance à du chloride phosphoreux et à des chlorures métalliques, qui se combinent pour la plupart avec l'excès de PCl^5, pour donner des chlorures doubles : tels sont ceux d'aluminium, de fer, d'étain, de bismuth, de platine, et peut-être de zinc et de cuivre.

6° Si le métal est porté au rouge, la réaction est plus avancée, la déchloruration plus profonde, et l'on obtient du phosphore libre. Il peut même arriver que celui-ci se combine avec le métal en excès; c'est ce qui a lieu pour le sodium et pour le zinc, qui donnent des phosphures métalliques. Il faut remarquer que l'hydrogène se comporte comme ces deux métaux.

7° Quand le phosphore devient libre, c'est aux dépens du chloride phosphoreux PCl^3, qui prend naissance dans la première phase de la réaction et qui est ensuite décomposé, ainsi qu'on le voit pour l'aluminium, qui même opère cette réduction lorsqu'on le chauffe simplement mélangé à du PCl^5.

8° L'or et le platine sont attaqués par le chloride phosphorique. Ce dernier métal l'est surtout avec une grande facilité.

9° De tous les métaux, l'antimoine est celui qui réagit le plus facilement sur PCl^5.

10° Dans toutes ces réactions, on peut considérer l'action du chloride phosphorique comme celle qu'exercerait du chlore fortement condensé. Cette action est sans doute singulièrement facilitée par la tendance que présente PCl^5 à s'unir avec la plupart des chlorures auxquels il donne naissance.

Tels sont les faits généraux qui paraissent résulter de cette étude.

DE L'ACTION DES CHLORURES DE PHOSPHORE SUR QUELQUES SULFURES MÉTALLIQUES (1).

Il y a environ trois ans (2), j'avais publié quelques faits relatifs à l'action des chlorures de phosphore sur les *sulfures métalliques,* sans me douter que j'avais été précédé dans cette voie par M. Rod. Weber. Ce chimiste présenta à l'Académie de Berlin, le 31 mars 1859, ses *Recherches sur la décomposition des sulfures de métaux par le perchlorure de phosphore.* Il résulte de son travail (3) que ce corps décompose plus facilement les sulfures que les oxydes métalliques correspondants. En réagissant sur la galène, il donne lieu à une véritable incandescence ; il se fait du chlorure de plomb et un produit coloré en rouge brun, que l'auteur considère comme du chloride de plomb combiné au sulfure de ce métal. Ce composé disparaît totalement pour ne laisser que du chloride de plomb, si l'action du chlorure de phosphore est suffisamment prolongée.

Les autres sulfures métalliques naturels sont également attaqués. Il en résulte des chlorures de métaux et, en outre, un produit liquide qui renferme du soufre, du chlore et du phosphore, que M. Weber est porté à considérer comme étant le *chlorosulfure de phosphore* de Sérullas, PCl^3S^2. Mais l'auteur déclare n'avoir pu le séparer de l'excès du perchlorure de phosphore, ce qui l'a empêché d'en faire l'analyse. Tel est, en résumé, le travail de ce chimiste.

Ayant de mon côté poursuivi ce genre de recherches, j'ai pu constater quelques faits qui n'avaient pas été signalés par M. Weber, lesquels, cependant, m'ont paru dignes d'attention. De plus, j'ai examiné l'action du chloride phosphoreux, ainsi que celle du chlorosulfure de phos-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LV, p. 277 ; 1862.
(2) Société de Pharmacie, 2 novembre 1859.
(3) *L'Institut,* n° 1341; 1859.

phore, sur quelques sulfures métalliques. Voici l'exposé de ces expériences :

Chloride phosphoreux.

Action de PCl^3 *sur le gaz sulfhydrique.* — Sérullas, le premier, a reconnu que le protochlorure de phosphore était transformé en *sulfide phosphoreux* PS^3, par l'acide sulfhydrique, avec production de gaz chlorhydrique. Il obtenait ce sulfide phosphoreux, soit en faisant séjourner du chloride phosphoreux dans des flacons pleins de gaz sulfhydrique, soit en chauffant ce chloride dans une boule traversée par un courant d'hydrogène sulfuré.

Je dirai que la réaction est plus prompte et plus facile, si l'on fait barboter du gaz sulfhydrique dans du chloride phosphoreux bouillant, de manière à faire passer le gaz saturé de cette vapeur dans un tube chauffé au rouge sombre. Il se dépose de notables proportions de sulfide phosphoreux dans la partie froide du tube, pendant qu'il se dégage du gaz chlorhydrique.

Action de PCl^3 *sur les sulfures de baryum, de calcium et de potassium.* — Lorsqu'on dirige un courant de vapeur de chloride phosphoreux sur du sulfure de baryum chauffé au-dessous du rouge sombre dans un tube en verre vert, un phénomène d'incandescence se manifeste aussitôt dans toutes les parties du sulfure qui sont atteintes par ces vapeurs ; il en résulte du chlorure de baryum qui est fixe et un corps volatil, assez semblable à du soufre, qui se dépose sur les parois les moins chauffées du tube. Ce corps est du *sulfide phosphoreux* PS^3. Il possède, en effet, toutes les propriétés qui ont été reconnues à celui-ci par Berzélius ; fusible, volatil, devenant, par la chaleur, rouge comme le soufre, il brûle avec une flamme phosphorescente en donnant du gaz sulfureux et des fumées blanches d'acide phosphorique, ainsi qu'un peu d'oxyde rouge de phosphore. Il se décompose très-lentement au contact de l'eau, en de-

venant blanc et en produisant de l'hydrogène sulfuré et de l'*acide phosphoreux*. Ce dernier est très-bien caractérisé, dans cette solution, par sa propriété de réduire l'acide sulfureux ou le bichlorure de mercure à l'ébullition, après toutefois qu'elle a été débarrassée de l'hydrogène sulfuré qu'elle contenait.

J'insiste sur ce point qu'explique clairement l'équation

$$PS^3 + 3(HO) = PO^3 + 3(HS),$$

parce que le fait est exact et contraire à l'opinion de Berzélius, qui avance que, dans cette circonstance, il se fait seulement de l'acide phosphorique.

Les sulfures de calcium et de potassium se comportent avec PCl^3 comme Ba S.

Action de PCl^3 *sur les sulfures d'antimoine et de plomb.* — Le sulfure d'antimoine étant très-fusible, est attaqué superficiellement, au rouge sombre, par PCl^3. Cependant il se produit du chlorure d'antimoine et du sulfide phosphoreux en assez grande abondance, si l'on pousse assez loin l'opération. Mais si l'on ménage les vapeurs de PCl^3, il se forme alors une matière rouge, bien distincte du sulfure d'antimoine, et qui n'est autre chose qu'un sulfophosphure de ce métal. Ce produit disparaît complétement sous l'influence d'un excès de PCl^3.

La même réaction a lieu avec la galène, et le corps rouge signalé par M. Weber dans une autre réaction, et qu'on n'obtient qu'en très-petite quantité, n'est qu'un sulfophosphure de plomb, mélangé de chlorure de plomb, difficile à volatiliser.

Action de PCl^3 *sur le sulfure de mercure.* — Si, faisant usage de l'appareil indiqué plus haut, on substitue du cinabre au sulfure de baryum, et qu'on le chauffe au rouge sombre, en dégageant alors sur lui les vapeurs de PCl^3, on voit se former un abondant sublimé blanc, qui est entraîné jusque dans le récipient. De plus, il se fait, dans la partie

chaude du tube, une matière rouge qui disparaît totalement, si l'on fait arriver un excès de vapeur de PCl^3; mais alors la matière rouge est remplacée par un sublimé jaune. Enfin, on voit se former quelquefois, mais sans qu'on puisse toujours réussir à les produire, des aiguilles soyeuses, d'un jaune verdâtre et très-altérables à la lumière.

Le sublimé blanc est un mélange de protochlorure et de bichlorure de mercure. Le produit rouge est un *sulfophosphure de mercure* dont nous parlerons bientôt. Le sublimé jaune qui lui succède est du sulfide phosphoreux. Quant aux aiguilles d'un jaune verdâtre, elles se produisent en si petite quantité, d'une façon si irrégulière, si inconstante et au milieu d'un tel mélange de substances étrangères, que je n'ai pu les examiner. Voici ce qui se passe :

Sous l'influence des premières vapeurs de PCl^3, on obtient du protochlorure et du bichlorure de mercure qui se volatilisent, ainsi que du sulfide phosphoreux. Mais celui-ci reste uni à l'excès du sulfure de mercure, pour former le produit rouge, difficilement volatil, $PS^3, 3\,(Hg\,S)$. Si l'on continue, sur ce dernier, le courant de vapeur de PCl^3, alors les 3 équivalents du sulfure de mercure sont détruits, et il ne reste plus que PS^3.

En arrivant sur HgS, PbS, SbS^3, les vapeurs de PCl^3 ne donnent pas lieu au phénomène d'incandescence qu'elles produisent avec BaS, CaS et KS.

Chloride phosphorique.

Action de PCl^3 *sur le gaz sulfhydrique.* — C'est encore Sérullas qui, le premier, a étudié cette réaction. En faisant passer du gaz sulfhydrique sur du PCl^5 légèrement chauffé, on le voit se liquéfier peu à peu, se convertir en un liquide jaunâtre qu'une rectification bien ménagée peut donner entièrement incolore : c'est le *chlorosulfure de phosphore* PCl^3S^2,

$$PCl^5 + 2\,HS = PCl^3S^2 + 2\,HCl.$$

Mais ce que Sérullas n'avait pas vu, c'est que l'action de l'hydrogène sulfuré peut aller plus loin, et la sulfuration sera complète si l'on fait passer ensemble les vapeurs de PCl^5 et le gaz HS dans un tube chauffé au rouge sombre :

$$PCl^5 + 5HS = PS^5 + 5HCl.$$

On peut obtenir ainsi, assez facilement et en quantité assez notable, le pentasulfure de phosphore, ou *sulfide phosphorique* PS^5. Ce dernier résulte bien certainement d'une réaction secondaire qui s'établit entre le chlorosulfure de phosphore d'abord formé, et l'excès de gaz sulfhydrique. C'est ce que je prouverai plus loin.

Action de PCl^5 *sur les sulfures de baryum, de calcium et de potassium.* — Le chloride phosphorique et le sulfure de baryum poreux réagissent si énergiquement l'un sur l'autre, que, en opérant leur mélange dans un tube à essais et le chauffant ensuite, une magnifique incandescence se développe tout d'un coup dans un point de la masse, laquelle continue de brûler comme de l'amadou. Si on opère la réaction dans une cloche courbe, munie d'un récipient, on voit distiller un liquide jaunâtre qui se condense par le refroidissement : c'est le chlorosulfure de phosphore. Il se forme de plus, sur les parties froides du tube, un dépôt jaunâtre de PS^5. Il reste dans le tube du chlorure de baryum recouvrant une partie du sulfure non attaqué.

On observe exactement les mêmes phénomènes avec les sulfures de calcium et de potassium.

Action de PCl^5 *sur les sulfures de plomb et de cadmium.* — Les vapeurs de PCl^5 attaquent la galène réduite en petits fragments et chauffée au rouge ; mais je n'ai pas observé le phénomène d'incandescence que signale M. Weber (1). On obtient du chlorure de plomb difficilement volatil,

---

(1) Je crois pouvoir avancer ici que l'incandescence entre les chlorures de phosphore et les sulfures ne se manifeste que lorsqu'il y a production de

et de plus, le corps rouge remarqué par ce chimiste, composé qui, selon moi, n'est qu'un *sulfophosphure de plomb ;* enfin, il passe à la distillation du chlorosulfure de phosphore, mélangé d'une forte proportion de chlorure de soufre, dont on retrouve toujours une petite quantité dans les réactions du même genre qui se passent à une température élevée. Je pense que ce chlorure de soufre provient de l'action du chloride phosphorique sur le sulfide phosphorique

$$PCl^5 + 2PS^5 = PCl^3 + 2(S^2Cl) + 2(PS^3).$$

Le sulfure de cadmium se comporte comme celui de plomb.

Action de PCl^5 *sur les sulfures d'antimoine, d'étain.* — Ainsi qu'on le verra dans la Note qui suivra celle-ci, le chloride phosphorique réagit avec la plus grande facilité sur le sulfure d'antimoine, en produisant, sans aucun phénomène d'incandescence, une grande quantité de chlorosulfure de phosphore et du chlorure d'antimoine. Aussi ai-je fondé sur cette énergique réaction la préparation facile et abondante du chlorosulfure de phosphore.

Je ne développerai pas ici ce sujet qui sera traité plus loin, mais je ferai remarquer qu'en portant au rouge sombre le SbS^3 traversé par les vapeurs de PCl^5, on obtient alors non-seulement du $PCl^3 S^2$ et du $SbCl^3$, mais encore un peu de PS^5 et un composé rouge, surtout lorsqu'il est pulvérisé, qui est du sulfophosphure d'antimoine.

La même réaction s'observe avec le bisulfure d'étain ou or mussif : on obtient du bichlorure d'étain anhydre, mé-

---

chlorures fixes. Si, au contraire, il doit se former un chlorure volatil, alors le phénomène d'incandescence n'a pas lieu, la chaleur de combinaison se transformant dans ce cas en calorique de vaporisation. Je dirai encore que ces réactions curieuses nous montrent des phénomènes de double décomposition accompagnée d'un dégagement considérable de calorique, tandis que dans les doubles décompositions ordinaires, au moins par voie humide, il y a équilibre des forces calorifiques et électriques.

langé à du PCl^3S^2, plus du PS^5, plus un sulfophosphure d'étain, rouge grenat.

Action de PCl^5 *sur le bisulfure de mercure.* — Lorsque le cinabre est chauffé dans un courant de vapeur de PCl^5, il se produit d'abondantes fumées blanches, qui se résolvent en cristaux fins et légers d'un mélange de protochlorure et de bichlorure de mercure ; ils restent imprégnés de chlorosulfure de phosphore qui distille en même temps qu'eux. Il se fait aussi un peu de sulfide phosphorique. Mais il se produit surtout, à la surface de l'excès de cinabre et sous forme cristalline, un corps noir à chaud, mais rouge à froid, qui est le même *sulfophosphure de mercure* que j'avais déjà obtenu par l'action du chloride phosphoreux sur le cinabre. Ce composé rouge, ainsi que l'excès de HgS, disparaissent par un excès de vapeur de PCl^5. Par une réaction ménagée, on peut obtenir le sulfophosphure en assez grande abondance, mais souillé par un reste de cinabre. Je vais l'examiner plus loin.

Chlorosulfure de phosphore.

Action de PCl^3S^2 *sur le gaz sulfhydrique et sur les sulfures d'antimoine et de mercure.* — De même que le chloride phosphorique se transforme d'abord en chloroxyde PCl^3O^2, en présence de l'eau, puis ensuite en acide phosphorique, de même j'ai déjà dit que PCl^5 paraissait se décomposer en deux temps, en présence de l'acide sulfhydrique : il se ferait d'abord du chlorosulfure de phosphore et ensuite du sulfide phosphorique.

Afin de vérifier mon hypothèse, j'ai chauffé des vapeurs de PCl^3S^2 dans un courant de gaz sulfhydrique, et il en est résulté un beau sublimé jaune de PS^5 et un dégagement de gaz acide chlorhydrique.

La même réaction a lieu entre PCl^3S^2 et les sulfures d'antimoine et de mercure ; seulement, le sulfide phosphorique

qui se produit ne se dégage bien que si on fait arriver un excès de PCl^3S^2.

Pour être bien fixé sur la nature du sulfure de phosphore produit, j'ai analysé le sublimé jaune, obtenu au rouge par le gaz sulfhydrique sur PCl^3S^2. Pour cela, j'ai traité $0^{gr},30$ de ce corps par l'acide azotique, et j'ai précipité la solution acide par du chlorure de baryum, ce qui m'a donné $1^{gr},488$ de sulfate de baryte, qui correspondent à $0^{gr},204$ de soufre. Or, le soufre calculé pour $0^{gr},30$ de PS^5 est $0^{gr},216$. C'était donc bien du quintisulfure de phosphore, PS^5.

Du sulfophosphure de mercure, $PS^3,3(HgS)$.

On pourrait le nommer *sulfophosphite trisulfomercurique.*

J'ai dit précédemment que les sulfures de mercure, d'antimoine, d'étain, de plomb, etc., traités par PCl^3 ou par PCl^5, au rouge sombre, laissaient comme résidus des substances généralement rouges et que je considère comme des sulfophosphures métalliques. En effet, ces matières brûlent sur la lame de platine avec une lueur phosphorescente, en dégageant de l'acide sulfureux ainsi que des fumées blanches d'acide phosphorique. Traitées par les réactifs convenables, elles fournissent du phosphate ammoniaco-magnésien et du sulfate de baryte, sans parler des métaux qui entrent dans la combinaison.

Il est très-difficile, pour ne pas dire impossible, d'isoler ces substances à l'état de pureté, lorsqu'elles ne sont pas volatiles, et surtout quand elles renferment un métal dont le chlorure est fixe; car alors elles restent mélangées à celui-ci, ainsi qu'avec un excès du sulfure métallique employé à leur préparation.

Il n'en est pas de même, très-heureusement, pour le sulfophosphure de mercure, lequel est volatil ainsi que le sulfure et les chlorures du même métal. Or, le point de volatilisation de ces divers produits ayant lieu à des tempé-

ratures différentes, il est à peu près possible de purifier suffisamment le produit principal pour qu'on puisse ensuite en faire l'étude. Voici comment je le prépare :

J'adapte à un tube en verre vert très-large et très-long, d'un côté une petite cornue tubulée qui contiendra du chlorure phosphoreux. A l'autre extrémité du tube, je joins une allonge munie de son récipient. Le tube reçoit une certaine quantité de sulfure de mercure bien pur. On le place sur une grille à analyse organique ou on le chauffe peu à peu au rouge à peine naissant, de manière à faire naître tout au plus quelques vapeurs de HgS. Alors on porte le chlorure phosphoreux à l'ébullition. En passant sur le cinabre, les vapeurs de ce corps déterminent la réaction : il se dégage d'abondantes fumées blanches de chlorure de mercure qui se condensent dans l'allonge, pendant que le sulfophosphure prend naissance. Mais il faut prendre garde de ne pas le détruire par un excès de PCl^3. C'est pourquoi, afin de bien surveiller l'opération, on n'entoure pas le tube de clinquant. On élève ensuite la température au rouge sombre bien accusé; et, lorsque le cinabre paraît avoir été attaqué dans toute la longueur du tube, on laisse refroidir celui-ci. Alors on le brise et on sépare avec soin la croûte rouge qui adhère à ses parois, ainsi que la pellicule cristalline qui recouvre l'excès de cinabre, lequel s'en distingue facilement à sa couleur noire et à son peu d'agrégation.

Il est alors nécessaire de purifier ce produit par une ou deux sublimations à l'abri de l'air, en n'agissant à chaque fois que sur la matière qui est franchement rouge, afin d'éliminer de plus en plus l'excès de cinabre. On parvient ainsi à obtenir un produit suffisamment pur pour l'étude. Voici ses caractères :

Il est d'un rouge assez vif, en croûtes qui sont le résultat de la fusion et que recouvrent parfois des cristaux brillants et mamelonnés de même couleur. Par la trituration, ce produit prend une teinte orangée assez belle. Au

contraire, sous l'influence d'une température élevée, la couleur rouge devient un instant plus tranchée; puis la masse noircit complétement et se volatilise au rouge sombre, en se décomposant partiellement en un sublimé jaune de sulfide phosphoreux PS^3, et en un sublimé noir, même à froid, de Hg S. Enfin, la majeure partie du sublimé prend, par le refroidissement, une belle teinte rouge (ce que ne fait jamais le sulfure de mercure) : c'est le *sulfophosphure de mercure* qui ne s'est pas décomposé.

Chauffé sur la lame de platine, il brûle avec phosphorescence, en dégageant de fortes vapeurs blanches et sans laisser de résidu.

L'acide azotique ne l'altère pas sensiblement, même à l'ébullition; mais il est attaqué par l'eau régale. Il noircit fortement par une solution de potasse caustique bouillante; c'est qu'alors il est décomposé en sulfure de mercure, qui devient libre, et en sulfide phosphoreux, qui se dissout dans l'alcali.

Le *sulfophosphure de mercure* est très-promptement altéré par la lumière, qui le rend noir. Il est également altéré par l'humidité; alors il s'acidifie et dégage l'odeur sulfhydrique.

Quand, au lieu d'employer le protochlorure de phosphore à la préparation du sulfophosphure de mercure, on fait usage de PCl^5 ou de $PCl^3 S^2$, on obtient absolument le même produit. Ce fait est curieux, car je m'attendais à la production d'un sulfosel contenant le sulfide phosphorique PS^5. Or, il n'en est rien. C'est ce dont je me suis assuré par la synthèse et par l'analyse. En effet, j'ai pu préparer directement le sulfophosphure de mercure en fondant ensemble et successivement 1 équivalent de PS^3 avec 1, 2 et 3 équivalents de Hg S, et obtenir un composé identique au précédent, alors seulement que j'avais employé 3 équivalents de Hg S. Au contraire, en mettant en réaction le cinabre et le sulfide phosphorique PS^5, tout en faisant va-

rier les proportions de chacun d'eux, j'ai toujours pu constater, dans ces différents cas, l'élimination d'un corps jaune qui avait toutes les apparences du soufre, tandis qu'il se formait du sulfophosphure rouge de mercure.

D'autre part, pour bien m'assurer la nature des produits engendrés par la réaction de PCl^3 ou de PCl^5 sur Hg S, j'ai fondu du sulfophosphure de mercure obtenu par PCl^3, avec de la potasse caustique. Ayant traité le résidu par l'eau, il est resté du cinabre insoluble. La liqueur filtrée ayant été additionnée d'un excès de bichlorure de mercure pour la débarrasser du sulfure alcalin qu'elle contenait, elle a été filtrée de nouveau, puis j'y ai ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et je l'ai portée à l'ébullition : elle s'est troublée en déposant du calomel. Elle contenait donc de l'acide phosphoreux provenant de l'action de la potasse sur PS^3. Or, j'ai observé absolument la même réaction en opérant avec le produit fourni par PCl^5 sur le sulfure de mercure.

On peut comprendre ce résultat si l'on se reporte à ce que j'ai dit plus haut de l'action de PCl^5 sur PS^5. On a :

$$PCl^5 + 2PS^5 = PCl^3 + 2(S^2Cl) + 2(PS^3).$$

Ainsi donc, pendant l'action du chloride phosphorique sur le cinabre, le sulfide phosphorique étant en partie détruit par PCl^5 et converti en sulfide phosphoreux et en PCl^3, il n'est pas étonnant qu'alors on donne naissance à un composé renfermant PS^3 et non PS^5.

Analyse. — J'ai analysé le sulfophosphure de mercure bien purifié, obtenu, soit par PCl^3, soit par PCl^5. J'ai dosé le mercure, tantôt à l'état métallique, par voie sèche et à l'aide de la chaux sodée, tantôt à l'état de sulfure, par voie humide. J'ai dosé le soufre en traitant le sulfophosphure par l'eau régale et en précipitant la liqueur par le chlorure de baryum. Voici la moyenne de trois analyses, en opérant

chaque fois sur 1 gramme de produit :

	Expériences.	Théorie.	Équivalents.
Mercure	0,710	0,702	3
Soufre.....	0,203	0,224	6
Phosphore....	*par différence.*	0,074	1

La formule serait donc $PS^3, 3(HgS)$.

L'analyse correspond bien aux résultats fournis par la synthèse.

Cette formule diffère de celle que Berzélius accorde aux sulfophosphites qu'il a étudiés et qu'il représente généralement par $PS^2, 2(MS)$.

Je ne rapporterai pas ici les analyses tentées sur les autres sulfophosphures métalliques. Dans l'impossibilité où l'on se trouve de les obtenir privés d'un excès du sulfure métallique employé à leur préparation, on arrive à des résultats qui ne peuvent conduire à aucune formule rationnelle. Si on les préparait par synthèse, il est probable qu'ils présenteraient entre le soufre de l'acide et celui de la base le même rapport que celui que j'ai indiqué pour le sulfophosphuré de mercure.

Il est évident qu'il y aurait quelque intérêt à étudier plus complétement ce genre de sulfosels et à rechercher s'il serait possible d'en obtenir avec le sulfide phosphorique; mais nous n'avons pas le loisir, au moins quant à présent, de poursuivre ce genre de recherches.

Résumé. — Il résulte de l'ensemble de ce travail :

1° Que le chloride phosphoreux attaque facilement au rouge les sulfures métalliques. Avec ceux de baryum, de calcium, etc., il produit un beau phénomène d'incandescence en donnant immédiatement du sulfide phosphoreux et les chlorures métalliques correspondants. Avec ceux d'antimoine, de plomb, de mercure, etc., il fournit d'abord des sulfophosphures par suite de la combinaison du sulfure

de phosphore formé avec les sulfures métalliques. Ceux-ci sont détruits par un excès de PCl^3, et totalement transformés en PS^3.

2° Que le chloride phosphorique réagit en deux temps sur le gaz sulfhydrique, comme il le fait sur l'eau, en produisant d'abord du chlorosulfure de phosphore, puis ensuite du sulfide phosphorique, par une température plus élevée.

3° Que le chloride phosphorique se comporte de la même manière vis-à-vis des sulfures alcalins ou terreux. Il donne d'abord avec eux du chlorosulfure de phosphore, puis ensuite du sulfide phosphorique.

4° Que ce même chloride phosphorique, en agissant sur les sulfures d'antimoine, d'étain, de plomb, de mercure, etc., conduit aux mêmes résultats définitifs. Mais il forme avec eux, comme produits intermédiaires, des sulfophosphures correspondants, non pas à PS^5, mais bien à PS^3.

5° Que l'action de PCl^5 sur le sulfure d'antimoine peut devenir la base de la préparation facile et abondante du chlorosulfure de phosphore, ainsi qu'on va le voir plus loin.

6° Que le chlorosulfure de phosphore attaque les sulfures métalliques absolument comme le fait PCl^5.

7° Enfin, que le sulfophosphure de mercure, le seul qu'il soit possible d'obtenir par la réaction sur le cinabre, soit de PCl^3, soit de PCl^5, a pour formule PS^3, $3(HgS)$, et qu'il paraît être le type d'un groupe de *sulfosels* différents de ceux que Berzélius a fait connaître.

SUR LA PRÉPARATION DU CHLOROSULFURE DE PHOSPHORE PCl^3S^2 (1).

Le *chlorosulfure de phosphore* fut obtenu pour la première fois par Sérullas, en 1829. Ce chimiste le préparait

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 418; 1861.

en faisant réagir le gaz hydrogène sulfuré sec sur du perchlorure de phosphore solide, soit en introduisant celui-ci dans un flacon plein de gaz sulfhydrique, soit en dirigeant ce dernier sur PCl^5 contenu et chauffé dans une petite ampoule. Ces moyens ne donnent le chlorosulfure de phosphore qu'en petite quantité et très-lentement.

M. Cahours, en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur les sulfures organiques, a démontré que, dans ces circonstances, la production de PCl^3S^2 a lieu d'une manière générale.

En 1849, M. Gladstone avait remarqué la formation du chlorosulfure de phosphore aux dépens du liquide qui prend naissance quand on traite le soufre par PCl^5.

En 1855, M. Wœhler constata la formation de PCl^3S^2, lorsqu'on traite le protochlorure de soufre par le phosphore.

En 1858, M. Carius démontra que le chlorosulfure de phosphore pouvait se former dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le chloroxyde de ce corps.

Enfin, en 1859, M. Weber, en étudiant d'une manière générale l'action de PCl^5 sur les sulfures métalliques, remarqua « la formation d'une huile d'une odeur pénétrante, plus lourde que l'eau qui la décompose, et qu'il regarde comme du chlorosulfure de phosphore. Mais n'ayant pu le séparer de l'excès de PCl^5, l'auteur n'en fit connaître aucune analyse (1). » Il put directement l'obtenir en combinant le chlorure avec le sulfure de phosphore.

On sait qu'aucune des observations précédentes n'a donné lieu, jusqu'à présent, à un moyen d'obtenir le chlorosulfure de phosphore d'une manière facile et abondante.

En recherchant, de mon côté, l'action qu'exerce PCl^5 sur un assez grand nombre de substances, j'ai été conduit à observer la formation du chlorosulfure de Sérullas, toutes

(1) *Répertoire de Chimie pure*, p. 531; 1859.

les fois que PCl^5 se rencontre avec le soufre, soit libre, soit à l'état de sulfure. C'est en poursuivant cette étude, qu'après bien des tentatives je suis arrivé à obtenir facilement et abondamment le chlorosulfure de phosphore.

Il se produit, par la réaction très-nette et très-prompte de PCl^5 sur le sulfure d'antimoine, d'après l'équation

$$3(PCl^5) + 2(Sb\,S^3) = 3(PCl^3\,S^2) + 2(Sb\,Cl^3).$$

Voici comment il faut opérer :

Dans un ballon de 2 ou 3 litres de capacité, on introduit 30 grammes environ de phosphore bien sec ; puis, après en avoir chassé l'air par un courant de gaz acide carbonique desséché, on y fait arriver un courant continu de gaz chlore également bien sec, jusqu'à conversion complète du phosphore ou perchlorure. On détache ensuite le ballon de l'appareil à chlore, tout en le tenant fermé par un bouchon muni d'un tube à dégagement; puis on le transporte au milieu d'un endroit bien aéré (une grande cour, par exemple) afin d'éviter l'action désastreuse que $PCl^3\,S^2$ exerce sur les yeux et sur les voies respiratoires. Ensuite, on ouvre e ballon ; on chasse l'excès de chlore avec un soufflet; puis on y fait tomber par petites portions, à cinq ou six reprises différentes, 115 grammes de sulfure d'antimoine réduit en poudre fine.

La première portion met quelques minutes à réagir. Mais bientôt le ballon s'échauffe, des vapeurs blanches s'en dégagent et une partie du produit se liquéfie. On profite de la chaleur dégagée pour ajouter une nouvelle dose de $Sb\,S^3$ qui, cette fois, réagit plus vite. On continue ainsi jusqu'à son complet emploi (1). Pendant cette manipulation, il faut agiter fortement le ballon afin d'en imbiber les parois par le liquide qui y a pris naissance. On en détache ainsi les croûtes cristallines de chloride phosphorique qui tom-

(1) Il est bon d'entourer le col du ballon d'un linge imbibé d'eau froide, pour condenser les vapeurs de $PCl^3\,S^2$ qui tendent à s'échapper.

bent alors sur SbS^3. C'est quand elles sont entièrement détruites par ce sulfure et lorsqu'on voit un léger excès de celui-ci au milieu du liquide formé, que l'opération est terminée.

Sans donner au liquide le temps de se refroidir, on le transvase dans une cornue bien sèche et l'on procède à la distillation en maintenant la température entre 125 et 135 degrés. Le chlorosulfure de phosphore distille en entraînant, quoi qu'on fasse, une certaine quantité de chlorure d'antimoine que des distillations réitérées ne peuvent séparer. Mais on parvient à éliminer ce produit, ainsi qu'un peu de chloroxyde de phosphore et de chlorure d'arsenic qui s'y trouvent mélangés (1), en le traitant par une dissolution étendue de sulfure de sodium; car le chlorosulfure de phosphore a la propriété de ne se décomposer par l'eau qu'avec une extrême lenteur, surtout à froid. Sa décomposition étant plus rapide par les alcalis, et le sulfure de sodium étant alcalin, on doit verser le chlorosulfure dans un ballon placé au milieu d'un bain d'eau froide ou glacée et y ajouter ensuite la solution de NaS, étendue au vingtième. On agite à plusieurs reprises en évitant l'élévation de la température, ce qui détermine la transformation du chlorure d'antimoine en sulfure rouge de ce métal. Après quelques minutes de contact, on verse le tout dans un entonnoir à robinet en verre. Le chlorosulfure étant le plus dense se sépare; on le soutire en ouvrant un peu le robinet et on le fait tomber dans un flacon contenant quelques fragments de chlorure de calcium fondu, avec lequel on l'agite vigoureusement, lorsqu'on s'est bien assuré, toutefois, qu'il ne donne plus de sulfure rouge d'antimoine par une nouvelle addition de NaS.

---

(1) Ces deux corps proviennent de l'oxyde d'antimoine et du sulfure d'arsenic contenus naturellement dans le sulfure d'antimoine du commerce. On pourrait l'en débarrasser préalablement en le traitant par l'ammoniaque.

Quand le liquide a repris toute sa transparence, on le jette sur un entonnoir muni d'un petit tampon d'amiante et reposant sur une cornue à l'émeri bien séchée. Puis, après cette filtration qui a pour but de retenir le chlorure de calcium imprégné d'eau, on rectifie le produit par distillation.

On obtient ainsi à peu près 120 grammes de chlorosulfure qu'il faut enfermer dans un flacon à l'émeri, qu'on conserve sous une cloche reposant sur de la chaux vive. En une semaine, j'ai pu en préparer ainsi plus de 1 kilogramme.

Le chlorosulfure de phosphore est un liquide assez mobile, d'une odeur vive et irritante, mais qui devient aromatique lorsqu'elle est atténuée. Il fume plus ou moins à l'air, peut-être parce qu'il retient quelques traces d'acide chlorhydrique. Ses vapeurs irritent fortement les yeux. Il entre en pleine ébullition à 124°,25 et reste incolore pendant qu'on le chauffe. A 22 degrés, sa densité est égale à 1,631. Sa vapeur est difficilement combustible.

L'eau le décompose lentement en acides phosphorique, chlorhydrique et sulfhydrique. Il est attaqué à chaud par l'acide azotique. Traité par le chlore, il donne un liquide brun-rougeâtre de la couleur et de l'odeur du bichlorure de soufre ; il se dépose en même temps des cristaux de PCl^5 :

$$PCl^3S^2 + 4Cl = PCl^5 + 2(SCl).$$

Il est soluble en toutes proportions dans le sulfure de carbone. Il dissout bien l'iodoforme. Il absorbe le gaz ammoniac en s'échauffant beaucoup et en se solidifiant. 6 grammes de PCl^3S^2 prennent $1^{gr},8$ de ce gaz, ce qui correspond à 3 équivalents. Le produit formé est un peu jaunâtre. Chauffé, il abandonne du chlorhydrate et du sulfhydrate d'ammoniaque, en laissant un résidu fixe et insoluble que l'acide azotique attaque à peine. Avant la calcination, ce produit était entièrement soluble dans l'eau. On sait que les alcalis transforment PCl^3S^2 en *sulfoxy-*

phosphates (Wurtz) et qu'il produit de l'acide *sulfoxy-phosphovinique* quand on lui ajoute de l'alcool (Cloez). Son action sur ce corps est des plus énergiques et paraît assez complexe : j'en ferai plus tard l'examen; j'étudierai aussi l'action qu'il exerce sur l'acétate de potasse fondu, avec lequel il paraît produire du *sulfure d'acétyle*. Il semble réagir encore sur un grand nombre de substances organiques, et je ne doute pas que ce corps ne devienne, entre les mains des chimistes, un nouveau et puissant réactif, avec lequel ils pourront modifier, en les sulfurant, un grand nombre de produits.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU CHLORIDE PHOSPHORIQUE AVEC D'AUTRES CHLORURES (1).

J'ai dit, en traitant de l'action du chloride phosphorique sur les éléments chimiques, que ce genre de recherches m'avait donné des composés nouveaux formés par la réunion de PCl^5 avec d'autres chlorures métalloïdiques ou métalliques. Je viens ajouter quelques détails à ce sujet qui n'a été qu'effleuré dans le travail indiqué plus haut.

Chlorophosphate chlorosélénique, PCl^5, $SeCl^2$.

En étudiant la réaction de PCl^5 sur le sélénium, j'ai eu l'occasion de remarquer que le chloride phosphorique se combinait avec le perchlorure de sélénium, $SeCl^2$, tandis qu'il n'exerçait aucune action sur le protochlorure, Se^2Cl.

Quand on chauffe avec soin un mélange en proportions quelconques de PCl^5 avec le perchlorure de sélénium, on voit se sublimer l'excès du premier, s'il domine dans la masse. En même temps, tous les fragments de $SeCl^2$ deviennent, à chaud, d'un rouge cramoisi, par leur contact avec les vapeurs de PCl^5. Bientôt même, le corps rouge se sublime, en se condensant en un produit d'une belle cou-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 361; 1862.

leur orangée, sur les parties froides du tube; puis, après sa complète volatilisation, l'excès de $SeCl^2$ qu'il pouvait y avoir se volatilise à son tour. Si l'on recueille à part le produit jaune-orangé, en le séparant mécaniquement des deux autres, et si on le volatilise de nouveau, on lui reconnaît encore la propriété qu'il possède de devenir rouge cramoisi par l'action de la chaleur. Ce nouveau sublimé constitue un produit homogène, surtout en le purifiant par des sublimations successives; mais afin de l'avoir bien pur, j'ai cherché à le préparer plus méthodiquement. Pour cela, j'ai chauffé successivement 1 équivalent de PCl^5 avec 1 équivalent de $SeCl^2$; puis, 1 équivalent du premier avec 2 équivalents du second, et ainsi de suite, en faisant varier les proportions dans des limites déterminées.

Par ces tentatives, j'ai pu facilement reconnaître que ce corps résultait de la combinaison d'équivalents égaux de PCl^5 et de $SeCl^2$; car un excès de PCl^5 s'en sépare en maintenant le mélange entre 160 et 170 degrés; au contraire, un excès de $SeCl^2$ reste après la volatilisation du composé orangé, maintenu pendant quelque temps à 220 degrés.

Ce *chlorophosphate sélénique*, si bien caractérisé par les variations de teintes que lui imprime la chaleur, n'a pu être obtenu cristallisé par la sublimation. Il se liquéfie sous pression. Il se volatilise entièrement vers 220 degrés. Il répand des fumées blanches à l'air humide qui l'altère promptement. L'eau le décompose avec bruissement, sans qu'il se dépose du sélénium.

Ayant été préparé par synthèse directe, son analyse devenait inutile. Sa formule est PCl^5, $SeCl^2$.

Le *chlorophosphate sélénique* peut prendre encore naissance :

1° Par la réaction d'un excès de perchlorure de sélénium sur le protochlorure de phosphore; il se fait en même temps du protochlorure de sélénium

$$3(PCl^3) + 7(SeCl^2) = 3(PCl^5, SeCl^2) + 2(Se^2Cl);$$

2° Par l'action du phosphore sur le perchlorure de sélénium, en évitant toutefois un excès du premier, qui ramènerait alors tout le $SeCl^2$ à l'état de sélénium, le phosphore se changeant en PCl^3.

Chlorophosphate chloro-iodique, PCl^5, ICl.

J'ai fait voir que l'iode réagissait très-facilement sur PCl^5, en produisant du chloride phosphoreux et un composé de couleur orangée, solide et volatil, qui est une combinaison de PCl^5 avec le protochlorure d'iode ICl :

$$3(PCl^5) + 2I = 2(PCl^5, ICl) + PCl^3.$$

Il se forme, non-seulement dans les circonstances précédentes, mais encore lorsqu'on fait réagir :

1° 1 équivalent de chloride phosphorique sur 1 équivalent de protochlorure d'iode. Ces deux corps se combinent directement avec énergie. Il y a élévation de température.

2° 1 équivalent de chloride phosphoreux sur 1 équivalent de perchlorure d'iode. La réaction est si brusque et si vive, qu'il faut ménager l'addition du PCl^3 liquide sur ICl^3, en la rendant successive; autrement toute la matière serait projetée hors du vase :

$$PCl^3 + ICl^3 = PCl^5, ICl.$$

On doit éviter d'employer un excès de PCl^3, car il pourrait réagir sur le chlorophosphate iodique et le décomposer totalement en PCl^5 et en iode qui devient libre :

$$PCl^3 + 2(PCl^3, ICl) = 3PCl^5 + 2I.$$

3° 1 équivalent de PCl^5 sur 1 équivalent de perchlorure d'iode. Le mélange de ces deux corps étant légèrement chauffé, il se fait un abondant dégagement de chlore, en même temps que le composé prend naissance :

$$PCl^5 + ICl^3 = PCl^5, ICl + Cl^2.$$

Quel que soit le mode de réaction qu'on ait adopté (le

meilleur est la combinaison directe de PCl^5 avec ICl), on doit soumettre le produit brut à une température de 170 degrés, au bain d'huile, pendant plusieurs heures; ensuite, changeant de récipient, on porte la température à 200 degrés. Alors le produit se sublime lentement en belles lames cristallines, qui tapissent la voûte de la cornue. Si l'on chauffait plus fortement et plus vite, toute la matière passerait à la distillation et se condenserait en une masse fondue, amorphe et impure.

Le *chlorophosphate de protochlorure d'iode* est solide, d'une belle couleur orangée. Il peut affecter la forme cristalline et se présenter en belles aiguilles lamelleuses. Il a une odeur vive, piquante. Il fume à l'air humide. Il s'empare de l'humidité avec une telle promptitude, qu'il suffit de quelques secondes d'exposition à l'air pour le voir se liquéfier. Au contact de l'eau, il se décompose instantanément en acides phosphorique et chlorhydrique, ainsi qu'en chlorure d'iode qui reste dissous. Cette solution, additionnée d'ammoniaque, donne tout de suite un précipité noir d'iodure d'azote, extrêmement fulminant, comme le ferait une solution de protochlorure d'iode pur.

Le *chlorophosphate iodique* est surtout remarquable par une causticité sans égale : il agit instantanément sur la peau comme le ferait un fer rouge, en déterminant une véritable perforation. On comprend cette vive action en se rappelant que l'eau le décompose en trois produits excessivement énergiques. Peut-être trouvera-t-on à l'employer comme caustique.

J'ai pris la densité de sa vapeur. La moyenne de quatre expériences est représentée par le nombre 4,993 qui n'indique rien quant au mode de condensation des éléments.

Au point de vue de leur constitution chimique, il y aurait cependant un grand intérêt à déterminer la densité de vapeur de tous les composés analogues au précédent, à des températures suffisamment élevées pour franchir la li-

mite des variations de condensation; mais, malheureusement, je n'ai pu me livrer à ces recherches, qui exigent des moyens qui n'étaient pas à ma disposition.

Voici les chiffres obtenus :

	1	2	3	4
Poids du ballon plein d'air.....	$49^{gr},122$	$46^{gr},10$	$50^{gr},681$	$34^{gr},862$
Température de la balance.....	17°	17°	$10^{o},2$	16°
Pression barométrique.....	$0^{m},766$	$0^{m},765$	$0^{m},757$	$0^{m},763$
Température maximum du bain.	268°	289°	240°	245°
Poids du ballon fermé.....	$49^{gr},473$	$46^{gr},396$	$51^{gr},138$	$35^{gr},203$
Capacité du ballon.....	185^{cc}	156^{cc}	$222^{cc},3$	$148^{cc},2$
Bulle d'air restée.....	1^{cc}	$0^{cc},6$	$1^{cc},7$	$1^{cc},6$
Densité calculée.....	4,94	5,03	4,837	5,164
Moyenne des 4 expériences...	4,993			

Analyse. — Pour déterminer la composition du *chlorophosphate iodique*, j'en ai traité un certain poids par de l'eau distillée. Après cela, j'ai ajouté à la solution assez d'acide sulfureux pour ramener tout l'iode à l'état d'acide iodhydrique. Précipitant ensuite par l'azotate d'argent, j'ai obtenu un précipité mixte de chlorure et d'iodure d'argent, qui fut recueilli, séché et pesé; puis il fut fondu dans un courant de chlore, pour le convertir totalement en chlorure d'argent qui fut pesé derechef. Dans les liqueurs restantes, j'éliminais l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique; puis l'acide phosphorique était dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (1). Voici les résultats obtenus :

(1) L'emploi du sel de palladium pour le dosage de l'iode a toujours laissé à désirer.

1° $0^{gr},719$ de substance ont donné :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Chlorure et iodure d'argent..	2,107	2,126
Pyrophosphate de magnésie..	0,201	0,217

2° $0^{gr},489$ de substance ont donné :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Chlorure et iodure d'argent..	1,436	1,444

En fondant le mélange de chlorure et d'iodure d'argent dans un courant de chlore, j'ai obtenu

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Avec les $2^{gr},107$ du mélange.	1,927	1,931
Avec les $1^{gr},436$ du mélange.	1,310	1,310

Ces résultats calculés pour 100 parties donnent :

	I.	II.	Équivalents.
	gr	gr	
Chlore.....	56,60	56,24	6
Iode.....	34,63	35,58	1
Phosphore.....	7,64	»	1

D'où la formule PCl^5, ICl.

Chlorophosphate chloro-aluminique, PCl^5, Al^2Cl^3.

Ce composé, déjà obtenu par M. Weber, se produit pendant la réaction de l'aluminium sur un excès de chlorure phosphorique. Mais il est préférable de le préparer par union directe de 1 équivalent de PCl^5 avec 1 équivalent de Al^2Cl^3 anhydre. Si l'on met un peu trop de PCl^5 pour être bien certain de saturer tout le chlorure d'aluminium, on en pourra chasser l'excédant en maintenant la masse au bain d'huile vers 180 degrés, pendant plusieurs heures : le PCl^5 se sublime et se sépare ainsi du *chlorophosphate aluminique*. Ce dernier, qui reste alors en fusion, ne peut

être volatilisé qu'à une température qui dépasse 400 degrés.

Lorsqu'il a été sublimé lentement, il est d'un blanc de neige, en flocons qui fument fortement à l'air humide. L'eau le dissout avec bruit, en le décomposant. Après avoir subi la fusion, il a l'aspect du chlorure d'argent fondu.

Pour l'analyser, je l'ai traité par l'eau aiguisée d'acide azotique; j'ai précipité le chlore par l'azotate d'argent, puis j'ai dosé l'acide phosphorique par l'azotate acide de bismuth. Voici les résultats :

1° $0^{gr},774$ du composé ont donné :

	Expérience.	Calcul pour PCl^5, Al^2Cl^3.
	gr	gr
Chlorure d'argent.....	2,492	2,590
Phosphate de bismuth.....	0,658	0,689

2° $0^{gr},350$ du composé ont donné :

	Expérience.	Calcul pour PCl^5, Al^2Cl^3.
	gr	gr
Chlorure d'argent.....	1,100	1,170

Les différences en moins entre l'analyse expérimentale et le calcul tiennent, bien certainement, à l'impossibilité où l'on se trouve de transvaser cette substance (ainsi que ses analogues) sans qu'elles absorbent une certaine quantité d'humidité atmosphérique.

Chlorophosphate chloroferrique, PCl^5, Fe^2Cl^3.

Obtenu précédemment par M. Weber, il se forme pendant la réaction du fer sur un excès de PCl^5. Mais on le prépare plus facilement en fondant 1 équivalent de ce dernier avec 1 équivalent de sesquichlorure de fer anhydre. Le produit soumis au bain d'huile, à 200 degrés, pendant plusieurs heures, abandonne un peu de chloride phosphorique. A l'analyse, il a donné des résultats non satisfaisants : il offrait trop de fer et pas assez de chlore. Ces résultats tiennent peut-être à ce qu'il serait en partie décomposable par

la chaleur. Sa préparation par synthèse directe peut suffire pour établir sa formule.

Il est brun foncé, presque noirâtre. Il est fusible et se fige vers 98 degrés. Il bout au delà de 280 degrés. Il est altérable par l'air humide et décomposé par l'eau.

Chlorophosphate chlorostannique, PCl^5, $2(SnCl^2)$.

Ce composé a été préparé autrefois par M. Caselmann (1) en combinant directement le chloride phosphorique avec le bichlorure d'étain anhydre. Mais il est aussi le résultat constant de l'action de l'étain métallique sur un excès de PCl^5. On le prépare facilement en mélangeant une partie d'étain en grenaille très-divisée, avec 6 parties de PCl^5, dans un appareil distillatoire qu'on chauffe ensuite modérément. (On évite avec soin un excès de métal parce qu'il ramènerait tout le chloride phosphorique à l'état de chloride phosphoreux.) Il se dégage d'abord du chloride phosphoreux qui distille

$$3(PCl^5) + 2Sn = 2(PCl^3) + PCl^5, 2(SnCl^2);$$

puis on voit apparaître une masse blanche que l'on doit soumettre ensuite à une température de 170 degrés, au bain d'huile, pendant plusieurs heures, pour chasser l'excès de PCl^5. On transvase dans une autre cornue la substance restée au fond de la première, et on la sublime au bain d'huile, à une température de 230 degrés environ. On aura ainsi de belles aiguilles blanches de *chlorophosphate stannique* pur.

Ce corps est cristallisé en belles aiguilles d'un blanc éclatant; il est extrêmement avide d'humidité; aussi fume-t-il fortement à l'air. Il est volatil vers 220 degrés. Une forte chaleur paraît le décomposer partiellement. Traité par l'eau, il s'y dissout avec bruissement; puis, après quelques

(1) Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*, 2e édition, t. III, p. 81.

heures, la solution se trouble et s'épaissit. Si même la quantité d'eau employée n'a pas été trop considérable, la solution se transforme en une masse gélatineuse solide; c'est du *phosphate stannique* ayant pour composition PO^5, $2(SnO^2)$, Aq^∞; c'est-à-dire que tout l'acide phosphorique et tout l'acide stannique se sont entraînés l'un par l'autre. Effectivement, il ne reste plus dans la liqueur que de l'acide chlorhydrique, ne retenant en dissolution que des traces de ce phosphate, surtout si les liqueurs sont très-étendues.

On a la preuve de ce fait par l'analyse, car, en décomposant par l'eau $1^{gr},283$ de ce chlorophosphate stannique, j'ai obtenu par sa précipitation spontanée $0^{gr},615$ de phosphate stannique : le calcul exigeait $0^{gr},605$. Ce léger excédant est dû peut-être à la présence d'un peu d'eau dans ce sel, dont la déshydratation est très-difficile.

Quant au phosphate précipité, il a été analysé après calcination suffisante. Pour cela, je l'ai traité par l'eau régale. J'ai chassé ensuite l'excès de l'acide azotique par un excès d'acide chlorhydrique à l'ébullition; puis j'ai fait passer dans la liqueur un courant de gaz sulfhydrique, afin de précipiter l'étain à l'état de sulfure. Après filtration, l'acide phosphorique a été converti en phosphate ammoniaco-magnésien. Le sulfure d'étain a été transformé en acide stannique par combustion.

Résultats obtenus :

$0^{gr},705$ de matière donnent :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Acide stannique.....	0,456	0,478
Pyrophosphate magnésien...	0,358	0,357

La formule est donc bien

$$PO^5, 2(SnO^2).$$

Ce phosphate est exceptionnel, puisque, comme on le

voit, il renferme 4 équivalents d'oxygène dans la base.

Le *chlorophosphate stannique* a été analysé. Pour cela, je le décomposais par l'eau, à laquelle j'ajoutais un peu d'acide azotique, afin d'empêcher la précipitation spontanée du phosphate stannique. Puis je convertissais l'étain en sulfure par le gaz sulfhydrique. Enlevant le sulfure stannique par filtration, l'excès du gaz sulfhydrique était éliminé par l'azotate de cuivre, et, après une nouvelle filtration, je dosais l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent. Les résultats ont été :

$0^{gr},571$ de substance ont donné :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Acide stannique.....	0,182	0,182
Chlorure d'argent.....	1,569	1,574

ou, pour 100 parties de chlorophosphate stannique,

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Acide stannique.....	31,87	31,87
Chlorure d'argent.....	274,78	275,65

ce qui correspond à la formule

$$PCl^5, 2(SnCl^2),$$

qui est la même que celle que M. Caselmann avait établie.

Chlorophosphate chloromercurique, $PCl^5, 3(HgCl)$.

Le mercure est difficilement attaqué par le chloride phosphorique; cependant ce dernier le transforme peu à peu en protochlorure et en bichlorure de mercure, qui ne paraissent pas d'abord former de sel double à cause de la lenteur de la réaction. Mais j'ai vu que le bichlorure de mercure pouvait se combiner à PCl^5 par voie directe. Quant au calomel, quand on le traite par PCl^5, il est changé en

bichlorure de mercure qui forme son sel double, et il se dégage du chloride phosphoreux

$$7(PCl^5)+6(Hg^2Cl)=4[PCl^5,3(HgCl)]+3(PCl^3).$$

La préparation du *chlorophosphate mercurique* est assez difficile, au moins pour l'avoir pur et cristallisé. Il faut chauffer ensemble, au bain d'huile et dans une cornue, 1 équivalent de PCl^5 contre 3 équivalents de bichlorure de mercure (1). On voit se sublimer d'abord un peu de PCl^5 qu'on fait retomber dans la cornue; puis, quand la combinaison est en partie accomplie, on maintient la température entre 200 et 220 degrés. Alors, de belles aiguilles nacrées se condensent dans le dôme de la cornue. On les enlève de temps en temps après avoir laissé refroidir l'appareil, qu'on chauffe ensuite de nouveau. C'est en répétant plusieurs fois cette opération qu'on peut obtenir une certaine quantité de ce produit à l'état de pureté.

Lorsqu'on chauffe plus fortement ce sel, il paraît se décomposer, surtout à feu nu, en PCl^5 qui devient libre et en bichlorure de mercure qui distille.

Le *chlorophosphate mercurique* est en beaux cristaux blancs aiguillés, nacrés, fumant à l'air qui les rend opaques. L'eau décompose instantanément cette substance en la dissolvant (on sait que le bichlorure de mercure, seul, est peu soluble dans l'eau). La liqueur présente alors les caractères des sels de bioxyde de mercure, alors même qu'on aurait employé le calomel à la préparation précédente.

Le chlorophosphate mercurique est très-fusible et volatil. J'ai dit qu'il était partiellement décomposable par la chaleur.

---

(1) En chauffant 1 équivalent de PCl^5 avec 2 équivalents de $HgCl$, on voit qu'il reste une notable proportion de PCl^5 à l'état de liberté, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on emploie 3 équivalents de $HgCl$. Cette remarque prouve bien la composition du *chlorophosphate mercurique*.

Son analyse et sa synthèse conduisent à la formule

$$PCl^5, 3(HgCl).$$

Pour l'analyser, j'ai traité sa solution aqueuse par le gaz sulfhydrique; puis, recueillant le sulfure de mercure formé et séparant l'excès de HS, j'ai dosé l'acide chlorhydrique par le sel d'argent. Voici les résultats :

$0^{gr},481$ du sel ont donné :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Sulfure de mercure.....	0,276	0,272
Chlorure d'argent.....	0,882	0,897

$0^{gr},326$ du sel ont donné :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Sulfure de mercure.....	0,176	0,184

ce qui correspond, pour 100 parties, à :

	Expérience.	Théorie.	Équivalents.
	gr	gr	
Mercure.....	47,74	48,77	3
Chlore.....	45,32	46,18	8
Phosphore.....	»	5,05	1

Chlorophosphate chloroplatinique, $PCl^5, PtCl^2$.

Ce produit résulte de l'action du chloride phosphorique sur le platine en éponge, sous l'influence de la chaleur. On voit le métal se dissoudre, tandis que du chloride phosphoreux passe à la distillation sous forme de gouttelettes liquides :

$$2(PCl^5) + Pt = PtCl^2, PCl^5 + PCl^3.$$

En chauffant un peu plus fortement, on volatilise tout à la fois, et l'excès de PCl^5, et le *chlorophosphate platinique* qui se décompose en partie. Ce dernier se condense dans le dôme et dans le col du vase distillatoire, sous la forme de croûtes d'un beau jaune ocracé. On les en détache avec soin

pour les introduire dans une cornue parfaitement sèche et munie de son récipient, puis on la place dans un bain d'huile qu'on maintient entre 200 et 220 degrés, pendant vingt-quatre heures, en prenant le soin d'empêcher les parties volatilisées de retomber sur le sel platinique. On examine ce dernier, qui est resté dans la panse de la cornue : il doit être d'une teinte homogène, sans points blancs ni points noirs. Les premiers seraient dus à un peu de chloride phosphorique non volatilisé ; les autres proviendraient d'un peu de platine réduit.

Il est très-difficile d'arriver à avoir ce produit bien pur.

Après s'être assuré qu'il ne perd plus rien à 200 degrés, il doit être immédiatement enfermé dans des flacons bien bouchés.

Ce composé est amorphe, de couleur jaune d'ocre. Il fume fortement à l'air et attire très-promptement l'humidité. Chauffé à plus de 300 degrés, il se décompose partiellement en chloride phosphorique qui redevient libre, en platine métallique et en chlore ; mais la majeure partie du *chlorophosphate platinique se volatilise sans décomposition*. Ce fait me paraît excessivement remarquable, car il nous montre *le premier exemple d'un composé de platine volatil.*

L'eau décompose brusquement ce produit en le transformant en acide chlorhydrique, en acide phosphorique et en bichlorure de platine. Quand on ajoute de l'ammoniaque caustique à cette solution aqueuse et chaude, on ne voit pas se former de chloroplatinate d'ammoniaque ; mais il se produit un précipité blanchâtre et floconneux qui contient du platine, de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque, produit que je n'ai pas encore analysé quantitativement. Mais j'ai fait un grand nombre d'analyses du chlorophosphate platinique, en le traitant par l'eau et précipitant ensuite le platine par le gaz sulfhydrique ; ou bien en évaporant à siccité la dissolution aqueuse de ce chlorophosphate, addi-

tionnée d'abord d'un excès d'ammoniaque. Calcinant ensuite le résidu et lavant le produit fixe pour entraîner l'acide phosphorique, j'avais le platine métallique.

Les analyses de quatre échantillons différents m'ont donné, en moyenne, 31,33 pour 100 de sulfure de platine. Calculé pour la formule PCl^5, $PtCl^2$, il en aurait fallu 30,37.

L'analyse d'un échantillon purifié autant que possible, et n'abandonnant plus aucun sublimé de PCl^5 à 200 degrés, a donné, pour $0^{gr},565$ de sel, un résidu de platine égal à $0^{gr},155$, ce qui fait pour 100 parties :

	Expérience.	Théorie.
	gr	gr
Platine métallique.....	27,43	26,19

La formule de ce composé doit donc être

$$PCl^5, PtCl^2.$$

Résumé. — Tels sont les résultats auxquels je suis arrivé.

J'aurais dû évidemment multiplier ce genre de recherches, en étudiant l'action du chloride phosphorique sur tous les autres chlorures. Mais les nombreuses difficultés que présente ce genre de travail, le temps considérable que j'ai dû y consacrer, et surtout les mauvais effets qui résultent de ces manipulations pour la santé, toutes ces considérations ont dû m'imposer des limites.

On peut voir cependant, par toutes les expériences qui précèdent, que le *chloride phosphorique* est susceptible de contracter des combinaisons parfaitement définies avec les divers chlorures métalloïdiques ou métalliques. Toutes sont d'une difficile préparation, au moins à l'état de pureté. Quelques-unes sont, en partie, décomposables par la chaleur.

Chose bizarre, elles ne présentent pas une composition

telle, qu'on puisse en déduire une capacité constante de saturation pour PCl^5, comme cela a lieu, au contraire, pour les sels ordinaires.

A ce dernier point de vue, cette étude devient évidemment très-intéressante et digne d'être continuée, car il paraît très-probable que tous ces composés forment un genre de *chlorosels* analogues aux *oxysels* et aux *sulfosels* bien mieux étudiés jusqu'à présent.

De nouvelles expériences pourraient seules nous éclairer à cet égard.

PRÉPARATION DU BROMIDE PHOSPHORIQUE.

Le *bromide phosphorique,* ou perbromure de phosphore, qui m'a servi pour les recherches qui vont suivre, a été préparé à l'aide de l'excellent moyen que M. Balard a eu l'extrême obligeance de me communiquer, ce dont je le remercie bien sincèrement, car cela m'a épargné bien des embarras et bien des dangers. Comme ce procédé est préférable à tout autre et qu'il me paraît peu connu, je crois devoir l'exposer ici tel qu'il m'a été indiqué si obligeamment.

Dans un tube de verre très-mince, long de 1 mètre, large de quelques centimètres et fermé par un bout, on introduit exactement 31 grammes de phosphore (1 équivalent) bien sec. Le tube est ensuite suspendu à l'aide d'une pince-mâchoire et placé au-dessus d'un vase pour éviter toute perte en cas de rupture.

D'un autre côté, on pèse 240 grammes de brome (3 équivalents), qu'on place dans un tube en U dont une des branches doit être plus courte que l'autre et effilée à angle droit. L'ouverture de l'autre branche est close par un bouchon portant une légère rainure, dans le but d'empêcher l'écoulement trop prompt du brome, tout en permettant à l'air de rentrer peu à peu.

Ce tube en U est saisi par une pince-mâchoire et placé à

une hauteur telle, que sa pointe effilée soit un peu au-dessus de l'ouverture du tube qui contient le phosphore. A l'aide de la pince, on incline peu à peu le tube en U, de façon que la partie effilée laisse suinter le brome goutte à goutte. Celui-ci, en tombant sur le phosphore, fait naître une suite de détonations qui n'ont rien de dangereux.

La réaction s'accomplit ainsi progressivement, et elle est terminée, sans autre embarras, quand tout le brome a été dépensé.

Quatre appareils disposés ainsi à côté les uns des autres peuvent donner en moins de trois heures 1 kilogramme de bromide phosphoreux PBr^3. On recueille celui-ci; on le pèse dans un flacon à l'émeri, à large ouverture; puis, l'entourant d'eau froide, on lui ajoute peu à peu, et en agitant, une quantité de brome déterminée par le calcul (soit ici 160 grammes), capable de le transformer en perbromure PBr^5. Le mélange une fois fait, on bouche le flacon, et la réaction s'achève, ou plutôt se parfait, dans l'espace de quelques jours.

NOTE SUR LE BROMIDE PHOSPHORIQUE (1).

Quand on prépare le *bromide phosphorique* PBr^5, soit par l'action réciproque de ses deux composants, soit par celle du brome sur le bromide phosphoreux PBr^3, on obtient une masse solide et cristalline, jaune en grande partie et rouge dans quelques-uns de ses points.

J'ai voulu savoir s'il existait quelque différence de composition entre ces deux substances. Pour cela, j'ai dû chercher à les séparer mécaniquement. Le frottement que j'avais à exercer pour opérer cette séparation m'a fourni l'explication désirée. En effet, les fragments rouges de bromide phosphorique deviennent entièrement jaunes par un frottement un peu énergique. Ce fait me paraît comparable à

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 404; 1861.

celui que présente le biiodure jaune de mercure, qui redevient rouge quand on le fait entrer en vibration. Seulement, ici, les colorations sont inverses : c'est le bromure rouge de phosphore qui redevient jaune à la suite d'un mouvement moléculaire.

J'ai essayé d'obtenir méthodiquement et à volonté ces deux modifications de PBr^5, mais je ne pus d'abord réussir. Cependant, après bien des essais, j'ai observé que le bromide phosphorique devient d'un beau jaune lorsqu'il est refroidi brusquement, tandis qu'il reste rouge s'il est refroidi lentement.

En recourant à l'action de la chaleur sur le bromide phosphorique, j'ai pu constater un fait qui ne me paraît pas avoir été indiqué jusqu'à présent. Le voici :

Quand on veut sublimer PBr^5, on remarque qu'il entre en fusion d'une manière partielle et irrégulière ; puis il donne des vapeurs rutilantes qui se condensent en gouttelettes d'un rouge noirâtre, lesquelles se figent ensuite en PBr^5 solide, jaune ou rouge.

Il m'a semblé qu'il y avait là un fait de *dédoublement*, pendant lequel du brome était mis en liberté, brome qui rentrait ensuite en combinaison avec le bromide phosphoreux qui, seul, pouvait être le deuxième produit de cette décomposition.

J'ai été assez heureux pour pouvoir rendre ce dédoublement manifeste (1). J'y suis arrivé avec la plus grande facilité en plaçant PBr^5 dans un ballon bien sec dans lequel on fait arriver un courant de gaz carbonique desséché. D'un autre côté, ayant ajouté un tube condensateur de Liebig au ballon, j'ai chauffé suffisamment ce dernier au bain-marie : le *brome* est alors entraîné par le gaz carbonique et vient se condenser dans le tube de Liebig.

En prolongeant l'opération pendant un temps conve-

(1) Cette Note était publiée le 2 septembre 1861.

nable sans dépasser la température de 100 degrés, tout le bromide phosphorique est décomposé ; il ne reste dans le ballon que du *bromide phosphoreux* PBr^3 entièrement liquide, bouillant vers 167 degrés, et donnant avec l'eau de l'acide phosphoreux et non pas de l'acide phosphorique.

Ce dédoublement de PBr^5 par la chaleur m'a paru important au point de vue de la constitution moléculaire de ce corps et de ses analogues.

Effectivement, M. Cahours, en étudiant la densité de vapeur du chloride phosphorique, a été conduit à le considérer comme formé par la combinaison de volumes égaux de chlore et de vapeur de chloride phosphoreux sans condensation. La constitution du bromide phosphorique, à cause de son analogie avec PCl^5, devait être envisagée de la même façon, ce que l'expérience vient justifier.

Quant au chloride PCl^5, j'ai essayé son dédoublement par la chaleur et l'acide carbonique, mais je n'ai obtenu aucun résultat de cette expérience, soit qu'il reste indécomposable, soit que l'état gazeux du chlore et la grande volatilité de PCl^3 leur permette de se combiner immédiatement.

Il est curieux de voir le chloride phosphorique PCl^5 être très-stable (1), le bromide phosphorique PBr^5 se décomposer facilement par la chaleur en $Br^2 + PBr^3$, et le periodure de phosphore ne pouvoir dépasser le degré de saturation PI^3. Il y a là une gradation de propriétés des plus remarquables.

RECHERCHES SUR LE BROMOXYDE DE PHOSPHORE PBr^3O^2 (2).

En me basant sur les analogies si marquées du brome avec le chlore, j'ai été conduit à rechercher s'il n'existerait pas deux produits bromés correspondant au chloroxyde de

---

(1) *N. B.* A l'époque de cette publication, on n'avait pas encore prouvé expérimentalement le dédoublement de la vapeur de PCl^5 en $PCl^3 + Cl^2$. Relativement à celle de PBr^5, la stabilité de PCl^5 reste vraie.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 404 ; 1861.

phosphore $PCl^3 O^2$ et au chlorosulfure du même corps $PCl^3 S^2$. J'ai pu obtenir, en effet, un *bromoxyde* et un *bromosulfure de phosphore*. Je décrirai maintenant le premier de ces deux corps. Voici sa préparation :

On met dans une cornue tubulée 500 grammes de bromide phosphorique PBr^5 grossièrement concassé. On y ajoute ensuite 100 grammes d'acide oxalique aussi complétement desséché que possible par une fusion prolongée, puis on joint la cornue à un récipient suivi de deux flacons de Woolf, le premier vide, le deuxième plein d'eau distillée. On agite ensuite les deux matières de la cornue avec une tige en verre, mais de manière à en opérer très-imparfaitement le mélange. La réaction s'établit d'elle-même; il se dégage beaucoup de gaz bromhydrique, qui se dissout dans l'eau du deuxième flacon, tandis que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone produits s'échappent librement. Un peu de brome devient libre par la décomposition du perbromure sous l'influence de la chaleur et des gaz mis en liberté. La réaction est celle-ci :

$$PBr^5 + C^4 H^2 O^8 = C^2 O^2 + C^2 O^4 + 2 BrH + PBr^3 O^2 \text{ (1)}.$$

Lorsqu'elle est terminée, on chauffe légèrement la cornue et l'on y maintient une douce température jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait entièrement cessé. Alors on chauffe d'avantage. Il passe d'abord à la distillation un produit brun, liquide, qui est du bromide phosphoreux impur, puis ensuite on voit se condenser dans le col du récipient un produit solide, légèrement rougeâtre et cristallin : c'est le *bromoxyde de phosphore*. On épuise la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue qu'un résidu fixe d'acide phosphorique qui se forme toujours dans ces circonstances. Ensuite on prend à part le récipient, on le

(1) On voit que cette réaction est la même que celle sur laquelle Gerhardt a fondé la préparation du chloroxyde de phosphore.

chauffe doucement pour liquéfier le produit cristallisé qu'il renferme, et l'on coule celui-ci dans une cornue bien sèche, munie d'un thermomètre et d'un récipient. On en élève la température au bain de sable en la maintenant à 180 degrés pendant plusieurs heures, ou plutôt jusqu'à ce qu'elle n'abandonne plus de produit liquide et brun. Alors on change le récipient et l'on procède à la distillation de ce qui restait dans la cornue On obtient ainsi une matière qui cristallise par refroidissement, et qui est le *bromoxyde de phosphore*. On doit s'empresser de le couler dans un flacon à l'émeri bien sec, qu'on doit conserver à l'abri de l'humidité sous une cloche reposant sur une assiette pleine de chaux vive.

Cette opération en donne presque 200 grammes.

Le *bromoxyde de phosphore* est pur si, l'ayant traité par l'eau, sa dissolution bouillante ne réduit pas l'acide sulfureux. Autrement, c'est qu'il retiendrait encore du bromide phosphoreux dont on parvient à le débarrasser par une nouvelle distillation fractionnée.

Le *bromoxyde de phosphore* présente les plus grandes analogies de propriétés avec le chloroxyde du même nom. Seulement il est solide et cristallise très-facilement en lamelles feuillées. Il est incolore en lames minces, légèrement orangé vu en masse. Il fume fortement à l'air humide en répandant des vapeurs piquantes et irritantes. Il s'y liquéfie très-promptement en se décomposant.

Il entre en fusion vers 55 degrés, et bout régulièrement à 193 degrés, sans s'altérer. Fondu plusieurs fois de suite, il présente alors une assez grande résistance à la solidification, comme le fait le phosphore. Sa vapeur n'est pas combustible.

Mis en présence de l'eau, il résiste à son action pendant quelques moments, puis il se liquéfie, et enfin se décompose avec un fort dégagement de chaleur, en se transformant complétement en acide bromhydrique et en acide

phosphorique, sans traces d'acide phosphoreux, s'il est pur. Cette réaction est caractéristique et fondamentale. Elle donne bien la preuve de sa composition :

$$PBr^3O^2 + 3(HO) = PO^5 + 3(BrH).$$

Le *bromoxyde de phosphore* est soluble sans décomposition dans le sulfure de carbone, ainsi que dans le chloroforme. Le phosphore n'agit pas sur lui, même à l'ébullition ; il s'y dissout d'abord, puis s'en sépare en y surnageant.

Le chlore l'a attaqué lentement en dégageant d'abord des vapeurs de brome, puis le tout s'est liquéfié et m'a paru être converti en un mélange de chloroxyde de phosphore et de chlorure de brome.

Le *bromoxyde de phosphore* attaque quelques métaux qu'il change partiellement en bromures (étain, antimoine, etc.). Il n'a aucune action, même à chaud, sur le protoxyde de plomb, qui devient incandescent, au contraire, en présence de PBr^5.

Fondu dans un courant de gaz sulfhydrique, il paraît donner naissance à du bromosulfure de phosphore; mais cette transformation est plus nette lorsqu'on le chauffe avec du sulfure d'antimoine, sur lequel il réagit vivement. Il se produit alors du bromosulfure, du protobromure et du sulfure de phosphore, du bromure d'antimoine, et peut-être un bromoxyde de ce métal.

Une réaction caractéristique est celle que le *bromoxyde de phosphore* exerce sur l'alcool absolu. Au contact de ce dernier, il entre en dissolution et réagit vivement sur lui avec ébullition, en dégageant de grandes quantités de gaz bromhydrique; puis il se forme une notable proportion d'éther bromhydrique caractérisé par ses propriétés et par sa composition. Enfin, on obtient encore un résidu fixe contenant de l'acide phosphorique et un peu d'acide p[illegible]s-

phoreux. La réaction est celle-ci :

$$2(PBr^3O^2) + 3(C^4H^6O^2) = 2(PO^5) + 3(BrH) + 3(C^4H^5Br).$$

Par toutes ces propriétés, on voit qu'il est l'analogue du chloroxyde de phosphore.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

$1^{gr},103$ ont fourni $2^{gr},177$ de bromure d'argent. Le calcul en indique $2^{gr},167$.

$2^{gr},011$ ont produit $0^{gr},747$ de pyrophosphate de magnésie. Le calcul en demande $0^{gr},777$.

D'après les poids de bromure d'argent et de pyrophosphate de magnésie obtenus, on en déduit, pour 100 parties de bromoxyde, les proportions suivantes :

	Expérience.	Théorie.	Équivalents.
Brome.....	83,952	83,623	3
Phosphore.....	10,243	10,801	1
Oxygène, par différence....	»	5,576	2
		100,000	

D'où la formule PBr^3O^2.

Sa densité de vapeur, moyenne de deux expériences, est égale à 10,06. Le calcul donne 9,9302. Voici les résultats des expériences :

	1	2
Pression barométrique.....	$0^m,766$	$0^m,766$
Température ambiante.....	24°	24°
Poids du ballon plein d'air.....	$46^{gr},226$	$43^{gr},007$
Poids du ballon plein de vapeur.....	$47^{gr},521$	$44^{gr},426$
Température maximum du bain.....	233°	233°
Pression au moment de la fermeture.....	$0^m,766$	$0^m,764$
Capacité du ballon.....	218^{cc}	$242^{cc},5$
Air resté dans le ballon.....	1^{cc}	2^{cc}
Calcul de la densité de vapeur.....	10,10	9,98
Moyenne des 2 expériences...	10,06	

Cet excédant de densité sur celle que donne le calcul (9,9302) tient sans doute à ce qu'elle n'a été prise qu'à 40 degrés au delà du point d'ébullition.

Le *bromoxyde de phosphore* serait donc formé de :

1 vol. vap. bromide phosphoreux.....	9,3766
$\frac{1}{2}$ vol. gaz oxygène.....	0,5528
Réduits en 1 vol.....	9,9294

Le bromoxyde de phosphore prend naissance dans l'action lente de l'humidité sur le bromide phosphorique. Il ne paraît pas se produire si l'on cherche à faire réagir l'un sur l'autre 3 équivalents de PBr^5 sur 2 équivalents de PO^5 anhydre, la réaction suivante ayant paru possible :

$$3(PBr^5) + 2(PO^5) = 5(PBr^3O^2).$$

RECHERCHES SUR LE BROMOSULFURE DE PHOSPHORE PBr^3S^2 (1).

De même qu'il existe un bromoxyde correspondant au chloroxyde de phosphore, ainsi que je l'ai prouvé précédemment, de même aussi j'ai pu obtenir un *bromosulfure de phosphore* PBr^3S^2, analogue au chlorosulfure PCl^3S^2. Seulement, il n'est pas aussi stable que ce dernier, ce qui a rendu sa préparation plus difficile.

Le *bromosulfure de phosphore* est un corps solide, d'un beau jaune citron quand il est bien pur. Il est caractérisé par une odeur vive, piquante, nauséabonde et toute particulière. Il peut cristalliser en lamelles, comme le bromoxyde; mais il peut encore affecter une forme globulaire (nous verrons dans quelle circonstance), sans aucune apparence cristalline, et qui rappelle celle de certaines géodes de calcédoine.

Il entre en fusion à 39 degrés. Il est alors limpide, assez fortement réfringent et légèrement jaunâtre. Par une éléva-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 517; 1861.

tion successive de température, il se fonce en couleur, en devenant assez brun. Vers 175 degrés, son ébullition commence; mais le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 212 ou 215 degrés. Puis, lorsque tout le liquide volatil a passé sous forme de vapeurs un peu verdâtres, on trouve dans le vase distillatoire un résidu d'un brun rougeâtre, bien plus difficilement volatil, et qui n'est qu'un mélange de soufre et de sulfure de phosphore.

Quant au liquide distillé, si on le fractionne en en recueillant une première partie entre 175 et 185 degrés; une deuxième partie entre 195 et 205 degrés; une troisième partie vers 210 degrés, l'analyse démontre que ces divers liquides n'ont pas la même composition et qu'ils renferment du *bromosulfure de phosphore* mêlé à d'autant plus de protobromure PBr^3, que le liquide est plus volatil.

Le *bromosulfure de phosphore* est donc en partie décomposable par la chaleur et en partie volatil. La portion altérée se change en protobromure et en sulfure de phosphore. C'est ce qui fait que je n'ai pu prendre sa densité de vapeur.

La densité approximative du bromosulfure de phosphore est de 2,72.

Lorsque, après avoir été fondu, on le laisse se refroidir tranquillement dans un vase clos, il résiste longtemps à la solidification, malgré une vive agitation; lorsqu'il vient enfin à se figer, il dégage une quantité de calorique latent suffisante pour être très-sensible à la main. S'il est fondu, puis solidifié un grand nombre de fois de suite, sa résistance à la solidification diminue de plus en plus et devient même presque nulle, phénomène que j'ai également observé chez les dissolutions salines sursaturées.

Le *bromosulfure de phosphore* est soluble, sans altération, dans le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. Au contact de l'eau, il se décompose assez lentement à froid, un peu plus promptement à chaud, en produisant des acides

phosphorique, bromhydrique et sulfhydrique, plus un faible dépôt de soufre qui provient de ce qu'on ne peut le priver complétement d'un léger excès de ce corps. Lorsqu'il est pur, il ne doit donner par l'eau aucune trace d'acide phosphoreux; autrement, c'est qu'il contiendrait du bromide phosphoreux.

Le *bromosulfure de phosphore* fume abondamment à l'air humide, il s'y altère très-rapidement. Aussi, pour le conserver, doit-on le tenir dans un vase bouché hermétiquement. Il n'est pas sensiblement combustible. Fondu, il peut dissoudre une assez forte proportion de soufre.

Le chlore l'attaque et paraît le transformer en brome (ou en chlorure de brome) et en chlorosulfure de phosphore; mais comme ce dernier est lui-même attaqué par le chlore en donnant du chloride phosphorique et du bichlorure de soufre, ces divers produits doivent se retrouver mélangés au brome ou chlorure de brome, à la fin de l'opération.

Il paraît réagir sur les métaux (fer, zinc, étain, cuivre, etc.). Il est attaqué très-violemment à chaud par l'acide azotique concentré, qui le convertit en brome, acide sulfurique et acide phosphorique. La potasse, en dissolution concentrée et chaude, l'attaque également avec violence et projection. Par cette réaction, $PBr^3 S^2$ se transforme en bromure, en polysulfure, et très-certainement en sulfoxyphosphate, comme le fait le chlorosulfure en présence d'un alcali. Aussi, quand, après avoir traité ce mélange par de l'acide acétique en excès et à l'ébullition, pour détruire les sulfures, on ajoute à la liqueur filtrée et acide de l'azotate d'argent, on obtient un précipité brun clair qui, quelques instants après, se réduit et devient noir.

Le *bromosulfure de phosphore* réagit vivement sur les alcools éthylique, méthylique et amylique anhydres. A leur contact avec lui, la température s'élève beaucoup, et il se manifeste une vive ébullition; mais je n'ai pas eu le loisir de reconnaître les produits formés. Ils sont sans doute les

analogues de ceux que donne le chlorosulfure de phosphore dans les mêmes circonstances.

Le *bromosulfure de phosphore* prend naissance dans plusieurs conditions. Ainsi, on en peut obtenir :

1° En faisant réagir le gaz sulfhydrique sec sur le bromide phosphorique bien pur. En plaçant ce dernier dans une ampoule et y faisant arriver le gaz sulfhydrique, on voit PBr^5 se liquéfier peu à peu de lui-même, parce que la température s'élève sensiblement; il se dégage beaucoup de gaz bromhydrique, puis, quand la réaction est à peu près terminée, le liquide se fige par refroidissement; c'est du *bromosulfure de phosphore,* $PBr^3 S^2$. On a

$$PBr^5 + 2HS = PBr^3S^2 + 2HBr.$$

2° Lorsqu'on ajoute 1 partie de sulfure d'antimoine en poudre à $3\frac{1}{2}$ parties de bromide phosphorique, les deux corps réagissent presque instantanément en se liquéfiant et dégageant assez de chaleur pour entrer en ébullition. Cette réaction est exactement comparable à celle qu'exerce le chloride phosphorique sur le sulfure d'antimoine. Il se fait du bromosulfure de phosphore et du bromure d'antimoine :

$$3(PBr^5) + 2(SbS^3) = 3(PBr^3S^2) + 2(SbBr^3).$$

En soumettant ce mélange à la distillation, le bromosulfure passe en partie décomposé, entraînant avec lui une notable proportion de bromure d'antimoine et du bromide phosphoreux qu'il retient en dissolution. Mais la majeure partie de $SbBr^3$ distille en dernier lieu et cristallise sur les parois du récipient. Dans la cornue, on trouve un résidu de sulfure de phosphore mêlé au sulfure d'antimoine en excès.

Ce procédé, très-expéditif, ne peut cependant pas donner un bromosulfure de phosphore pur, parce qu'il est presque impossible de le séparer du bromure d'antimoine qui s'y trouve mélangé.

3° Heureusement qu'il en est un autre qui lui est préférable en tout. Il consiste à faire réagir 2 équivalents de soufre sur 1 équivalent de bromide phosphoreux PBr^3. Ce dernier n'entrant en ébullition que vers 178 degrés, le soufre qu'on lui ajoute peut y subir la fusion et s'y combiner directement :

$$PBr^3 + S^2 = PBr^3 S^2.$$

On introduit 8 $\frac{1}{2}$ parties de bromide phosphoreux dans un ballon, on y ajoute 1 partie de fleur de soufre et on chauffe jusqu'à l'ébullition; ensuite on laisse refroidir. Le liquide se fige rarement de lui-même et ne cristallise que si on lui imprime un froid artificiel.

Si l'on pouvait obtenir facilement le bromide phosphoreux absolument pur, la préparation du bromosulfure serait alors terminée. Mais il n'en est pas ainsi, et le produit est brun foncé au lieu d'être jaune clair. Voici le moyen qui m'a réussi pour en opérer la purification :

Je distille le produit précédent, ce qui en décompose une certaine proportion. Le liquide distillé est très-brun. C'est un mélange de $PBr^3 S^2$ avec du PBr^3 et des composés renfermant tout l'iode qui est toujours contenu dans le brome. Alors j'introduis la liqueur dans un ballon à moitié plein d'eau, et j'agite vivement en tenant ce ballon sous un robinet qui verse de l'eau froide, afin d'empêcher la température de trop s'élever. L'eau décompose le PBr^3; elle attaque aussi les produits iodés; puis il vient un moment où le liquide, après avoir perdu sa couleur brune (laquelle même est rouge quand il y a beaucoup d'iode), devient d'un jaune citron et se solidifie tout à coup si la liqueur est suffisamment froide (1).

C'est ce produit solide qui présente la forme globulaire dont il a été fait mention plus haut. En le recueillant sur

(1) Quand cette solidification se fait attendre, on doit décanter l'eau qui surnage $PBr^3 S^2$ et la remplacer par de l'eau froide ajoutée brusquement.

un filtre, le lavant bien et le séchant, à l'aide d'un papier buvard, puis en le plaçant sous le récipient de la machine pneumatique, il perd toute son eau d'interposition.

Il faut ensuite le fondre à une douce chaleur, pour lui faire abandonner le peu d'eau qu'il a pu retenir, ainsi qu'une certaine quantité de soufre provenant de la décomposition de $PBr^3 S^2$ par l'eau. On le sépare de ces deux corps à l'aide d'une pipette ou d'un entonnoir à robinet, et il se solidifie ensuite par le refroidissement.

Dans cet état il n'est pas encore parfaitement pur. Il faut donc répéter encore une fois la distillation, le traitement par l'eau de la liqueur distillée, et la fusion du produit solidifié par cette eau elle-même. On a enfin le $PBr^3 S^2$ jaune-citron, mais retenant encore un très-petit excès de soufre dont on ne peut le séparer.

Ainsi préparé, j'ai pu en faire l'analyse, que j'avais déjà entreprise, du reste, sur un grand nombre d'échantillons, mais qui laissait toujours à désirer à cause de l'impureté du produit.

Pour le dosage du soufre et du phosphore, on attaque le bromosulfure de phosphore par l'acide azotique étendu, qui les convertit en acides sulfurique et phosphorique. L'azotate de baryte, et ensuite le sel de magnésie en présence de l'ammoniaque, ont donné le soufre et le phosphore à l'état de sulfate de baryte et de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour doser le brome, on traite $PBr^3 S^2$, d'abord par la potasse, puis ensuite par l'acide acétique en léger excès, à l'ébullition; ensuite on précipite la liqueur par l'azotate d'argent, en ayant soin de faire bouillir le précipité de bromure d'argent, en présence d'un peu d'acide azotique, pour détruire le peu de sulfure d'argent formé. Voici les résultats obtenus :

$0^{gr},918$ de $PBr^3 S^2$ ont donné 0,718 de $SO^3 BaO$. (Le calcul veut 0,705.)

$0^{gr},811$ de PBr^3S^2 ont donné 1,490 de BrAg. (Le calcul veut 1,500.)

$1^{gr},063$ de PBr^3S^2 ont donné 0,391 de PO^5, 2 MaO. (Le calcul veut 0,391.)

Un autre échantillon a donné :

$0^{gr},898$ de PBr^3S^2 ont donné 1,685 de BrAg. (Le calcul veut 1,683.)

$1^{gr},589$ de PBr^3S^2 ont donné 1,253 de SO^3, BaO. (Le calcul veut 1,221.)

En centièmes, on aurait donc :

	Expérience.	Théorie.	Équivalents.
Soufre.....	10,67	10,56	2
Phosphore.....	10,16	10,24	1
Brome.....	78,66	79,20	3

Ces chiffres correspondent, comme on le voit, à la formule PBr^3S^2. Du reste, la production de ce corps par le bromide phosphoreux et le soufre démontre suffisamment l'exactitude de cette formule.

J'ai aussi analysé les divers liquides que fournit le bromosulfure de phosphore quand on le distille. J'ai remarqué que, moins leur point d'ébullition est élevé, plus ils contiennent de brome; tandis que les proportions du soufre y diminuent inversement. Cela tient au bromide phosphoreux que ces liquides renferment; aussi, en les traitant par l'eau, ils abandonnent beaucoup d'acide phosphoreux, laissant d'autant moins de PBr^3S^2 solide qu'il y avait plus de PBr^3. Ils paraissent donc n'être que des mélanges. Cependant la portion de liquide recueillie vers 210 degrés a donné à l'analyse :

$1^{gr},721$ de substance ont produit $3^{gr},325$ de BrAg.
$1^{gr},387$ de substance ont produit $0^{gr},771$ de SO^3BaO.
$1^{gr},837$ de substance ont produit $0^{gr},464$ de PO^5, 2(MaO).

Ce qui correspond, pour 100 parties, à :

	Expérience.	Théorie.	Équivalents.
Brome.....	82,21	83,55	4
Soufre.....	7,57	8,35	2
Phosphore.....	6,96	8,09	1

La formule serait donc sensiblement PBr^4S^2, équivalant peut-être à PBr^3, S^2Br, combinaison de bromide phosphoreux avec le protobromure de soufre. Ce corps proviendrait de la décomposition de PBr^3S^2 d'après la réaction :

$$4(PBr^3S^2) = 3(PBr^4S^2) + PS^2.$$

Il faudrait pour cela que le résidu de la distillation de PBr^3S^2 eût une composition correspondant à PS^2. Mais ce résidu, soumis à l'analyse, indique une énorme proportion de soufre (plus de 8 équivalents contre 1 de phosphore). De plus, le liquide bouillant vers 210 degrés ne paraît pas présenter une composition constante et semble se décomposer en partie par une nouvelle distillation. D'ailleurs, on imite la composition des diverses liqueurs provenant de la distillation de PBr^3S^2, en ajoutant du bromide phosphoreux à du bromosulfure de phosphore.

On doit donc croire que les corps résultant de la décomposition de ce dernier produit par la chaleur sont des mélanges, et non des espèces chimiques déterminées.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

Tel est l'ensemble des expériences qu'il m'a été permis de réaliser et que je soumets à l'attention bienveillante de mes juges (1). Les quelques points nouveaux qu'elles mettent en évidence sont les suivants :

1° Le *chloride phosphorique* attaque le plus grand nombre des éléments chimiques, notamment les métaux, en les chlorurant et en donnant quelquefois naissance à des chlorures doubles.

(1) Ces divers travaux sont extraits d'une Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

2° Le *chloride phosphorique* attaque également bien les sulfures. Il en résulte, soit du sulfide phosphorique PS^5, quand le sulfure métallique est en excès, soit du chlorosulfure PCl^3S^2, lorsque, au contraire, c'est PCl^5 qui domine. Le *chloride phosphoreux* produit avec eux du sulfide phosphoreux PS^3. Quel que soit le chlorure de phosphore mis en usage, on voit se former pendant ces réactions des *sulfophosphures métalliques*.

3° Le *sulfophosphure de mercure* a une composition bien définie. Elle est représentée par PS^3, 3 (HgS).

4° On peut obtenir facilement et abondamment le *chlorosulfure de phosphore* par l'action de PCl^5 sur le sulfure d'antimoine SbS^3.

5° Beaucoup de chlorures métalliques ou métalloïdiques peuvent s'unir avec PCl^5, en produisant des combinaisons nettement définies et dignes d'être augmentées en nombre.

6° Parmi elles, il faut signaler le *chlorophosphate platinique*, combinaison du bichlorure de platine avec PCl^5, obtenue par *sublimation*.

7° Le *bromide phosphorique* PBr^5 subit de la manière la plus nette le phénomène de *dissociation*. En présence de l'acide carbonique, il se résout complétement en bromide phosphoreux PBr^3, et en brome libre.

8° Il existe un *bromoxyde de phosphore* PBr^3O^2 comparable au chloroxyde du même corps.

9° Il existe également un *bromosulfure* PBr^3S^2, analogue au chlorosulfure, PCl^3S^2.

Ces deux produits ajouteraient, s'il en était besoin, aux analogies si remarquables du brome avec le chlore.

En terminant ce travail, je dois acquitter une dette de reconnaissance en remerciant de tout cœur mes deux courageux élèves, MM. Jolly et Lebon, internes des hôpitaux, qui, pour m'aider dans ces manipulations, ont bravé avec

une rare abnégation les désastreux effets des vapeurs si corrosives des chlorures de phosphore et de leurs dérivés. Leur funeste action est surtout redoutable pour les voies respiratoires et pour les organes de la vue. Bien souvent, pendant le cours de ces longues recherches, nous avons été obligés de suspendre les expériences commencées, tant la violence malfaisante de ces émanations avait été grande. Je ne veux d'autre preuve de leur affreuse action que les quelques lignes que je transcris ici et par lesquelles Gerhardt termine son beau et mémorable Mémoire sur les anhydrides organiques. Je cite textuellement :

« Le seul inconvénient, à la vérité assez grave, que présente le maniement de tous ces chlorures, c'est l'action pernicieuse que leur vapeur exerce sur les voies respiratoires; il est difficile de s'en garantir parfaitement dans toutes les opérations, et l'on ne s'y expose pas sans que le poumon s'en ressente... Le plus souvent, ce n'est qu'un ou deux jours après avoir manié ces corps qu'on en éprouve les effets, qui consistent ordinairement en une bronchite opiniâtre, quelquefois avec crachement de sang. Aussi, pour ménager ma santé, ai-je dû abréger ces recherches (1). »

MÉMOIRE SUR L'APPLICATION DES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES A LA CONSTRUCTION DE DIVERS THERMOMÉTROGRAPHES;

PAR M. E. BARBIER.

Introduction d'une bulle d'air dans la colonne liquide d'un thermomètre Doulcet.

Le thermomètre de Rutherford à minimum contient un index d'émail que le ménisque de l'alcool peut entraîner lorsqu'un refroidissement le rapproche du réservoir; au contraire, le liquide se dilate sans déplacer l'index.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 285; 1851.

M. Doulcet vit des index de Rutherford mal construits rester stationnaires malgré l'action du ménisque; il remarqua, en outre, que ces index, tout entiers plongés dans l'alcool, tombaient par leur poids jusqu'au ménisque du liquide.

Cette observation lui inspira l'idée de son thermomètre à maximum.

Si, dans un thermomètre à alcool, placé le réservoir en haut, on met un index en forme d'épingle émoussée, imaginé par M. Baudin, de manière que cet index tombe le long du liquide, la pointe en avant, on aura le thermomètre Doulcet à maximum.

En effet, l'index suit les mouvements de la colonne liquide qui abaissent le ménisque, c'est-à-dire qu'il suit la dilatation du liquide; mais il ne remonte pas avec le ménisque si un refroidissement contracte l'alcool.

Tel est le principe ingénieux du thermomètre de M. Doulcet. L'index qui a noté un maximum par sa pointe a une fixité remarquable. Le thermomètre peut être vivement remué sans qu'il en résulte de déplacement pour l'index. Il ne faut pas moins que des chocs brusques pour déplacer par petites saccades l'index sorti en tout ou en partie du liquide après un maximum.

C'est une circonstance accidentelle qui a fourni à M. Doulcet l'idée d'un thermomètre donnant à volonté les maxima et les minima; c'est aussi un accident qui m'a fait songer à une disposition donnant les maxima et les minima à la fois dans un même instrument horizontal.

J'étais parti de Nice dans l'intention de visiter les montagnes de l'Esterel, et je m'étais muni, pour cette excursion, d'un thermomètre Doulcet, que je devais à l'aimable obligeance de l'inventeur. En passant à Cannes, le petit appareil tomba de l'impériale de l'omnibus sur le pavé de la route. Protégé par ses enveloppes, le thermomètre ne fut pas brisé par ce choc amorti par la couche de poussière

qui couvrait la route; mais la colonne d'alcool fut divisée en plusieurs parties par cinq ou six bulles d'air. Dans l'une des parties était l'index en forme d'épingle.

Je me proposai immédiatement le problème de remettre le thermomètre en état par le moyen des variations de la température produites par le contact des mains; je ne voulais ni donner de secousses au thermomètre en le laissant tomber à plusieurs reprises sur la main, ou en battant la paume de la main par la partie de la tige voisine des bulles, ni échauffer le réservoir par le contact d'une source de chaleur, ni imprimer à l'instrument un mouvement de rotation rapide pour développer la force centrifuge, ni employer aucun moyen énergique.

J'arrivai assez vite à ne laisser dans le tube qu'une petite bulle d'air; malgré tous mes essais, je ne pus vaincre la résistance de cette petite bulle que l'index frappait par sa tête. Cette résistance obstinée de la bulle me suggéra l'idée de construire un thermomètre à deux index, séparés par une bulle d'air qu'ils touchent par la tête, et par laquelle ils sont poussés en sens contraires.

Au mois de juillet 1862, je communiquai ce projet à la Société des Sciences, Lettres et Arts de Nice, à laquelle je décrivais le thermomètre Doulcet.

Au mois de septembre, de retour à Paris, je fis placer un second index dans un thermomètre Doulcet, et, dès le premier essai, je reconnus que dans ce thermomètre placé horizontalement ou à peu près le jeu des index est régulier.

J'espérais que les températures extrêmes données par un même instrument laissé à lui-même pendant l'intervalle seraient deux indications très-comparables. Il était à présumer que la perte de liquide qui se produit dans le thermomètre à maximum Doulcet serait en grande partie évitée par la position horizontale donnée au tube.

Les essais que je fis me donnèrent la confiance que ce

thermomètre, facile à transporter et à établir, pourrait être utile aux observateurs sédentaires et surtout aux voyageurs. On peut en effet s'en servir dans toutes les circonstances, puisqu'on peut le transporter sans précautions et le mettre en état à l'aide de la chaleur des mains. L'index est un auxiliaire pour faire disparaître régulièrement les bulles que les secousses d'un voyage peuvent introduire dans la colonne liquide.

Une Note sur ces thermomètres a été présentée à l'Académie par M. Le Verrier, et insérée en partie aux *Comptes rendus* et en totalité dans le *Bulletin de l'Observatoire*.

Une Note plus détaillée a été communiquée à la Société Philomathique et publiée par le journal *l'Institut*. Depuis, une nouvelle Note, accompagnée de figures, a paru dans *les Mondes* du 19 mars 1863.

L'étude attentive du thermomètre à bulle d'air m'a permis de l'utiliser sous plusieurs formes distinctes, et de lui faire donner des indications particulières et nouvelles sur la marche de la température.

J'ai eu l'honneur d'exposer verbalement à la *Société Météorologique* quelques-uns de ces usages variés.

Dans ce Mémoire, je me suis proposé de passer en revue les dispositions les plus importantes de la bulle d'air, des index et du tube, qui permettent d'employer *un même instrument* en diverses circonstances où ses indications sont utiles.

Ce Mémoire a déjà paru avec des figures différentes dans les *Annales de l'Observatoire impérial de Paris* et dans l'*Annuaire de la Société Météorologique*.

Nous n'y avons introduit que des modifications de détail.

Quelque ennuyeuse que soit l'exposition de phénomènes dont on ne voit pas immédiatement l'application, j'exposerai d'abord les modifications que le jeu des index permet de produire dans la colonne d'alcool, puis l'application de

ces modifications à des combinaisons qui peuvent être utiles pour la connaissance des mouvements de la température en l'absence de l'observateur ou dans des lieux inaccessibles à l'observateur.

Phénomènes produits par le jeu d'un index dans le thermomètre à alcool.

1° Un index placé dans la boule du thermomètre tombe naturellement la tête la première, si l'on met l'instrument sans trop de lenteur dans une position renversée ; l'index, comme une flèche, tend à tomber toujours par le même bout. La tête s'appuie sur le ménisque si le thermomètre reste renversé, retombe si le thermomètre est redressé, et joue le rôle d'index à minimum si le thermomètre est horizontal. Cet index se déplace facilement dans le tube, soit sous l'influence de petites secousses, soit sous l'action de la pesanteur agissant si l'on incline suffisamment le tube.

2° Un index s'introduit de la boule du thermomètre dans le tube la pointe en avant si, faisant tourner lentement le tube horizontal entre les doigts, on l'incline peu à peu jusqu'à le renverser complétement. On arrive bien vite à produire ce phénomène sans suivre des yeux l'index ; mais si on le suit, on verra que sa tête reste toujours au point le plus bas de la boule du thermomètre, jusqu'à ce que le mouvement de rotation engage la pointe dans l'espèce d'entonnoir qui se trouve à l'entrée du tube. Le thermomètre étant complétement renversé, l'index descend sous l'action de la pesanteur, jusqu'à ce que sa pointe rencontre le ménisque et s'y arrête. Si la température s'élève alors, l'index continue à reposer sur le ménisque ; mais si la température s'abaisse, l'index reste en place, déforme et perce le ménisque, et il s'attache alors au tube à la manière des pailles qui se collent aux vitres humides. Cette adhérence est assez forte pour que le tube puisse être remué

dans toutes les positions possibles sans qu'il en résulte de déplacement pour l'index.

Remis dans la position verticale ordinaire et chauffé, le thermomètre indique par la chute de l'index l'instant précis où le ménisque du liquide en atteint la pointe.

Dans une position horizontale, l'index est immobile dans le tube; bien que le ménisque le sollicite, il ne l'entraîne pas. L'index lui présente la tête lorsque la partie qui est hors de l'alcool le maintient fixé au tube; dans tous les autres cas, l'index présente sa pointe au ménisque auquel elle n'offre pas une prise suffisante pour que l'index soit déplacé. On comprend donc assez facilement cette immobilité de l'index dans un tube horizontal lorsque l'index a été introduit de la boule dans le tube du thermomètre, la pointe en avant.

On peut laisser l'index dans la partie du tube que l'on voudra, et même au point précis que l'on aurait déterminé; il suffit de renverser le thermomètre et de le chauffer jusqu'à ce qu'il atteigne le point demandé, l'index y arrive et n'en revient pas lors du refroidissement.

De cette manière, on peut se débarrasser d'un index en le mettant assez loin dans le tube pour que le ménisque ne l'atteigne pas, jusqu'au moment où l'on voudrait le reprendre pour s'en servir après l'avoir ramené dans la partie utile du tube thermométrique. Pour reprendre l'index, il suffit de chauffer jusqu'à ce que le ménisque dépasse l'index, et de laisser tomber celui-ci par son propre poids. On l'arrête au point convenable en mettant le tube horizontalement.

3° On peut laisser un index la tête en avant en tel point qu'on voudra de la partie du tube occupée par le liquide, en l'y amenant par l'inclinaison du tube ou un refroidissement suffisant. Le tube doit être horizontal pour que l'index reste en place jusqu'au moment où le ménisque le ferait reculer vers le réservoir du thermomètre.

Voyons dès maintenant comment on peut mettre l'index tête en avant en un point du tube donné en dehors du liquide.

On échauffe le liquide jusqu'à ce qu'il atteigne le point demandé; une inclinaison donnée au tube y amène aussi l'index; cela fait, une secousse donnée au thermomètre sur la paume de la main fait sortir la tête de l'index hors du liquide; le refroidissement peut continuer, l'index reste immobile dans toutes les positions, jusqu'à ce que le liquide vienne le dépasser. On pourrait, au moyen de petites secousses auxiliaires, amener l'index à un point déterminé d'une manière précise en dehors du liquide. On verra plus loin comment on peut arriver sans tâtonnements à ce résultat.

Remarquons que l'index crève un ménisque par la tête comme par la pointe, si on laisse tomber le thermomètre dans le creux de la main, dans le sens même où l'index doit se mouvoir un peu pour crever le ménisque. On peut laisser tomber le thermomètre sur la couverture d'un livre, et alors on imite la méthode employée par les ouvriers pour emmancher leurs outils.

4° N'oublions pas qu'un index est comme fixé au tube lorsqu'une de ses parties (vers la tête, la pointe ou le milieu, peu importe) n'est pas plongée dans l'alcool; cette fixité est assez grande pour que l'index perce, dans ces conditions, par la tête aussi bien que par la pointe, les ménisques liquides qui se présenteraient à lui par suite des variations de la température.

5° Je suppose l'index en tout ou en partie hors de l'alcool, et par suite immobile dans le tube. Lorsque, par une *lente* variation de la température, un ménisque est amené dans ces conditions contre la pointe de l'index, la partie liquide touchée par la pointe passe peu à peu vers la tête de l'index, de telle sorte que le ménisque soit immobile à la

pointe de l'index. Pour que ce phénomène se produise, il suffit que la pesanteur favorise le mouvement du liquide; la force centrifuge ménagée permet à ce phénomène de se produire un peu moins lentement.

Dans le cas où l'index est tout entier hors de l'alcool, on voit le liquide se rassembler à la tête de l'index. Il passe de la pointe à la tête de l'index d'une manière presque invisible et pour ainsi dire latente; le canal capillaire compris entre l'index et la paroi du tube à laquelle il est comme collé sert de passage au liquide. Ce canal, bien que très-petit, suffit au mouvement du liquide produit par les variations de la température de l'air qui entoure le thermomètre, telles que celles qui se produisent quand on transporte l'instrument d'une pièce chauffée à l'air froid.

Au moment où une partie du liquide appuie son ménisque sur la pointe d'un index tout entier hors de l'alcool, si par des secousses on empêche le liquide de se rassembler à la tête de l'index, il coule le long des parois et ne se rassemble que plus bas dans le tube.

6° On peut produire une bulle au moyen d'un index introduit dans le tube la pointe en avant. Pour cela, on laisse la température s'abaisser de manière que la tête de l'index reste seule dans le liquide. Tenant alors le thermomètre le réservoir en haut, ayant le bras allongé, on le fait aller deux ou trois fois à la manière d'un pendule et on redresse l'instrument. Le peu de liquide que la force centrifuge a fait couler le long des parois redescend pour se rassembler à la tête de l'index sortie du liquide; de là une bulle qu'on fait, avec un peu d'habitude, de la longueur que l'on veut. Il suffit de faire varier légèrement la température du thermomètre avant que le liquide se soit rassemblé à la tête de l'index, pour régler cette longueur.

On agrandit la partie liquide séparée en élevant lentement la température du thermomètre tenu la boule en haut.

Par un refroidissement, l'index se logera ensuite de lui-même dans la partie séparée; la bulle d'air ne pourra plus dès lors que le pousser en avant.

Quelques secousses un peu fortes font repasser l'index à travers la bulle d'air sans la faire disparaître. L'index descend dans la boule du thermomètre; il y a une bulle dans la colonne liquide, et l'index peut se présenter à elle par la tête ou par la pointe et la traverser, moyennant des secousses sur la paume de la main. On peut faire faire plusieurs fois la navette à l'index sans détruire la bulle d'air.

7° Une bulle peut être produite d'une manière bien plus commode, au moyen d'un seul index ayant la tête en avant. On lui fait crever le ménisque de manière qu'une partie de l'index, égale en longueur à la bulle qu'on veut produire, sorte du liquide; il suffit d'une secousse. On fait aller le bras en pendule moins vivement que dans le cas précédent; il ne faut pas retourner le thermomètre qui a la boule en haut. S'il est nécessaire, en chauffant le thermomètre, on allonge la partie séparée de manière que l'index puisse s'y loger par un refroidissement.

Le même procédé peut servir à couper une bulle en deux parties; pour cela, on amène la tête d'un index au point où l'on veut couper la bulle; le mouvement qu'on a déjà employé produit la séparation, et la bulle qui est traversée par l'index monte au plus haut de l'index qui la traverse.

L'index se trouve alors entre les deux bulles, et on le fait passer à travers l'une ou l'autre par des secousses données au thermomètre, ainsi qu'on l'a vu précédemment.

8° Une bulle traversée par un index se comporte le long de l'index comme la bulle d'air d'un niveau très-peu sensible. De petites trépidations la rendent moins paresseuse.

Il est remarquable qu'une bulle non sphérique, isolant complétement l'une de l'autre les deux parties liquides

qu'elle sépare, se déplace sous l'influence des inclinaisons diverses données au tube, une fois qu'elle a été traversée par le fil qui fait le corps de l'index.

Le passage du liquide est lent, puisqu'il se fait par un très-petit canal.

Les constructeurs ont pu remarquer qu'une bulle qui ne se meut pas dans un tube capillaire monte le long d'un fil qui le transperce, puisque très-souvent ils font disparaître les bulles qui divisent une colonne liquide capillaire en y introduisant un fil.

Peut-être ces bulles, rendues sensibles aux différences de niveau par l'introduction d'un fil, pourraient-elles servir dans un liquide très-fluide à donner des niveaux de très-petites dimensions, utiles, malgré leur peu de sensibilité, à cause de leur petitesse même.

9° Une bulle se meut facilement à la pointe d'un index, de manière à être traversée complétement par l'index, ou à s'en dégager complétement, par suite des variations de la température et des positions données au thermomètre. Mais une bulle ne se comporte de même à la tête d'un index que si l'on a recours aux fortes secousses, qu'on obtient en laissant tomber l'instrument guidé par une main dans le creux de l'autre main ou sur la couverture d'un livre.

Introduire un index par la tête ou par la pointe, l'amener en un point déterminé, même à travers plusieurs bulles, faire passer du liquide vers la tête de l'index, produire une bulle, la déplacer dans la colonne liquide en la rendant sensible aux inclinaisons du tube ou en faisant passer du liquide d'une extrémité à l'autre d'un index traversant la bulle, couper une bulle en deux (par refroidissement ou échauffement lent) et réunir deux bulles en une seule, sont des problèmes que les mouvements qui viennent d'être décrits résolvent ou donnent le moyen de résoudre.

Ces problèmes se rencontrent lorsqu'on veut diminuer

une bulle d'air trop longue, allonger ou raccourcir une partie de la colonne liquide, rassembler le liquide en une seule colonne continue.

On peut, par la combinaison de ces problèmes, faire descendre sans une multitude de secousses un index même placé trop haut dans le tube pour que la chaleur des mains, la seule dont on veuille disposer, puisse y faire monter la colonne thermométrique.

A cet effet on produit, par des secousses ou la force centrifuge, une partie liquide séparée du reste du liquide par une très-longue bulle qui ajoute à la longueur de la colonne. Si on élève la température, cette partie séparée peut saisir l'index qui, sous l'action de la pesanteur, descendra avec lui lors du refroidissement. Cette partie séparée pourra être immédiatement détruite, et l'index saisi par la colonne liquide continue.

Le problème dont nous venons d'indiquer la solution ne se présentera que si le thermomètre a été soumis à des secousses extrêmement fortes, ou à une température élevée. En montrant comment on répare un tel accident sans autre source de chaleur que les mains, j'ai voulu faire voir qu'on peut toujours éviter de faire agir sur le thermomètre des sources de chaleur énergiques qui déplaceraient au moins momentanément son zéro.

Production spontanée des bulles par le jeu des deux index.

Lorsque les deux index sont dans la boule, il faut les introduire successivement dans le tube. Pour cela, on les introduit tous les deux par la pointe; l'un prend un peu d'avance sur l'autre : on les ramène vers la boule jusqu'à ce que l'un culbute, l'autre reste dans le tube. Pour faire glisser ainsi les deux index vers la boule, on tient le tube incliné et on le fait tourner lentement entre les doigts. On ne tâtonne pas pour produire cette séparation des deux in-

dex, pourvu qu'on emploie le procédé qui vient d'être indiqué. Quand l'un des index est tombé dans la boule, on met vivement le thermomètre dans la position renversée : un index tombe, la pointe en avant, et suivi de l'autre index tourné en sens contraire.

Le système des deux index s'arrête quand la pointe du premier atteint le ménisque du liquide, un refroidissement amène le ménisque de l'alcool au point de contact des index; si le thermomètre, ayant la boule en haut, continue à se refroidir, il se produit comme une hernie de l'air dans l'alcool, et cette hernie en se détachant forme une bulle qui monte le long de l'index supérieur à la pointe duquel elle s'arrête. Elle est suivie d'une seconde bulle, celle-ci d'une troisième; la production de bulles élémentaires, qui se soudent en une seule, dure aussi longtemps que le refroidissement. Supposons qu'il se soit formé une longue bulle; en retournant le thermomètre et l'échauffant par le contact de la main, on produit le phénomène en sens inverse; on détache successivement de petites bulles de la bulle formée; lorsque la bulle réduite n'a plus que la longueur d'un index, on ne prolonge ce phénomène que si l'on emploie des secousses convenables.

Une ou deux bulles élémentaires suffiront pour les bulles utiles.

Lorsqu'une bulle utile s'est formée, on arrête la formation des bulles élémentaires en arrêtant le refroidissement; si l'on chauffe le thermomètre en lui laissant la boule en haut, on augmente la longueur de la partie séparée, et un refroidissement logera l'un des index dans cette partie du liquide.

Le thermomètre refroidi la boule en bas contiendra bientôt un index collé au tube, et un index reposant par sa pointe sur la bulle d'air; il sera facile, par les mouvements de chacun des index, de les mettre successivement dans toutes les situations possibles, par rapport à la bulle d'air

et au liquide. D'ailleurs, au moyen d'un index, la bulle pourra être déplacée dans la colonne liquide autant qu'on le voudra.

Cette production spontanée des bulles élémentaires est constante, toutes les fois que la tête du premier index introduit est assez grosse pour protéger l'autre contre le mouvement que le ménisque tend à lui imprimer; dans tous les cas, une petite secousse ou le mouvement de pendule produit une bulle élémentaire, même quand il n'y a pas entre les têtes des deux index l'inégalité de grosseur convenable pour que la production des bulles soit spontanée. Souvent, pour empêcher l'entraînement de l'index supérieur par le ménisque, il suffit de ne pas tenir le thermomètre tout à fait verticalement, et de l'incliner de telle sorte que la bulle, qui tend au plus haut, passe au-dessus des deux têtes en les effleurant sur le côté.

Lorsque cette production de bulles se fait d'elle-même, ce qui arrive toutes les fois qu'un index à grosse tête est suivi d'un index à moins grosse tête, on peut, par de simples variations de température, mettre une série de bulles égales et équidistantes dans la colonne d'alcool. Le même problème est résolu, moins élégamment, lorsque la production des bulles n'est pas complétement spontanée.

J'ai voulu, en indiquant les principaux changements qu'on peut, par le jeu des index, produire régulièrement et sûrement dans l'intérieur du thermomètre, montrer qu'on devient maître de produire toutes les dispositions possibles de bulles d'air et de parties liquides. Les index se placent aussi dans une colonne ainsi coupée par des bulles aux point que l'on veut.

Tous ces changements peuvent avoir leur utilité; mais quelques-uns seulement seront indispensables pour construire les divers indicateurs thermométriques que fournit le thermomètre à alcool contenant deux index.

Dimensions qu'il convient de donner aux diverses parties de l'instrument.

Le tube thermométrique a un diamètre intérieur de 1 demi-millimètre, les degrés occupent sur la tige environ 4 à 5 millimètres.

Un index a une longueur de 6 millimètres environ et une tête dont le diamètre est les $\frac{6}{10}$ ou les $\frac{7}{10}$ de celui du tube dans lequel il doit se mouvoir. L'instrument contient deux index dont les pointes sont seulement émoussées de manière à ne pas présenter d'arêtes vives. Les bulles n'auront pas plus de 2 à 3 millimètres de longueur; la partie liquide, séparée quand elle sera destinée à loger un index, pourra n'avoir que 1 à 2 millimètres de longueur de plus que l'index.

On fait jouer dans le tube un seul index en mettant l'autre assez loin hors du liquide, jusqu'à ce qu'on ait besoin des deux index à la fois.

Il convient de fermer le thermomètre à une basse température.

Un thermomètre suffisant pour les observations météorologiques a de 30 à 35 centimètres de long; avec sa gaîne de coton et son étui en fer-blanc, il ne pèse pas 100 grammes.

THERMOMÈTRES A BULLE D'AIR.

Thermomètres horizontaux qui ne doivent pas être remués pendant les expériences.

1. *Thermomètre à minimum de Rutherford.* — Il suffit d'introduire l'index la tête en avant (1°) dans le thermomètre à colonne liquide continue, pour avoir un thermomètre de Rutherford horizontal. Ce thermomètre et tous les thermomètres horizontaux qui suivent seront placés à peu près horizontalement; il convient que le réservoir soit un peu plus bas que le sommet de la tige.

2. *Thermomètre donnant le minimum qui suit une élé-*

vation de température suffisante. — L'index étant mis en dehors du liquide (3°), lorsque le ménisque aura dépassé la tête de l'index, celui-ci jouera le rôle de l'index à minimum du thermomètre du Rutherford.

3. *Thermomètre donnant le minimum et en même temps la plus grande oscillation ascendante.* — L'intervalle entre un minimum de la température et le premier maximum qui le suit est une oscillation ascendante de la température.

Lorsque la température minimum précède la température maximum, la plus grande oscillation ascendante est la différence même de ces deux températures ; dans ce cas le thermomètre donnerait à la fois le maximum et le minimum par un seul index, puisqu'il donne le minimum et la distance du minimum au maximum.

Pour obtenir cet instrument, produire une petite bulle avec un index ayant la tête en avant, donner à la colonne liquide séparée une longueur un peu plus grande que l'index (7°) et mettre le thermomètre horizontalement. Le minimum sera donné par la tête de l'index. La longueur de la colonne liquide séparée différera d'une quantité facile à déterminer de la longueur de l'oscillation ascendante.

Si on le désire, on peut, en faisant sortir l'index du liquide en un point déterminé, n'avoir les indications précédentes que pour les températures postérieures à une certaine élévation de température. Lorsque le ménisque dépasse l'index, il faut considérer comme oscillation ascendante la quantité dont il le dépasse.

4. *Thermomètre donnant le maximum dans la position horizontale.* — Produire une bulle et loger l'index pointe en avant dans la partie liquide séparée, convenablement allongée (6°). Placé horizontalement, le thermomètre donnera le maximum de la température.

Le point indiqué par la tête de l'index est distant du

point que le ménisque aurait atteint, si la colonne liquide avait été continue, de la différence des longueurs de la partie séparée et de la bulle. De là une correction qui peut être regardée comme constante à la lecture du point correspondant à la tête de l'index. Si le liquide séparé a une longueur égale à la somme des longueurs de la bulle d'air et de l'index, la lecture correspondant à la pointe de l'index donnerait la température maximum sans correction ; je me suis quelquefois astreint à cette condition, en mettant en état un thermomètre à maximum de ce genre.

Dans tous les cas, il suffirait de noter une fois pour toutes la différence des lectures faites au même instant à la tête de l'index et au ménisque d'un thermomètre étalon, pour avoir, dans une série d'expériences, la différence sensiblement constante entre la lecture correspondant à la tête de l'index et le maximum.

Cette comparaison, avec un thermomètre étalon, donne de la manière la plus précise la correction constante à apporter aux lectures ; mais elle n'est pas indispensable ; la détermination de la différence des longueurs de la partie liquide séparée et de la bulle se fait directement avec la précision nécessaire.

5. Supposons qu'une bulle sépare une colonne d'alcool assez longue de la colonne liquide continue, et qu'entre cette bulle et le réservoir du thermomètre soit un index ayant la pointe en avant.

L'index ne se déplacera pas, quels que soient les changements de la température (2°) ; mais la colonne séparée aura une longueur décroissante, si la température s'abaisse graduellement, et restera invariable si la température s'élève ensuite ; sa longueur et la position connue de l'index détermineront le *minimum de la température*.

Il importe de remarquer que, le minimum ayant eu lieu, on peut redresser le thermomètre et le déplacer, sans changer la longueur de la colonne liquide séparée. De

sorte que l'on peut connaître le minimum malgré ces déplacements, pourvu que la position de l'index soit connue ; *il suffirait que l'index fût soudé au tube par sa tête pour avoir un thermomètre à minimum qu'on puisse déplacer sans en altérer les indications.* On ferait les observations en laissant le thermomètre *dans la position ordinaire, et l'instrument donnerait les minima des lieux inaccessibles à l'observateur.*

6. On aurait d'une manière toute semblable un thermomètre donnant les maxima par une colonne liquide variable ; l'index, tête en avant, serait au delà de la bulle. Le thermomètre ainsi disposé donnerait les maxima dans une position horizontale ; avec un index soudé, il donnerait les maxima dans une position renversée.

7. *Thermomètre donnant à la fois le maximum et le minimum.* — Ce thermomètre étant le plus important de tous ceux auxquels donne lieu le thermomètre à bulle d'air, je vais entrer dans quelques détails sur sa construction et son usage.

Construction. — 1° *Si l'un des index est hors de l'alcool, la pointe en avant,* et l'autre dans la boule du thermomètre, il faudra produire une bulle et remettre ce dernier index dans la boule du thermomètre pour avoir un instrument donnant à la fois le maximum et le minimum. Pour produire la bulle, on introduit le second index la tête en avant jusqu'au ménisque du liquide ; une secousse, obtenue en laissant tomber l'instrument guidé par une main dans le creux de l'autre main on sur la couverture d'un livre, fait sortir la tête et une partie de l'index hors de l'alcool. On donne à cette partie émergée la longueur de la bulle qu'on veut obtenir par de légères variations de température.

On prend alors l'instrument par le milieu de la tige, et, tenant la boule en haut, le bras étendu, on fait osciller le bras en pendule ; il n'y a pas besoin d'une grande viva-

cité : une ou deux oscillations du bras suffisent, une bulle est faite.

Par une lente élévation de température, on donne à la partie liquide séparée une longueur de 2 ou 3 millimètres plus grande que celle d'un index, et, par quelques secousses obtenues comme on l'a vu, on fait repasser l'index dans la boule du thermomètre.

2° *Si les deux index sont dans la boule du thermomètre*, on commencera par les introduire l'un et l'autre (2°) la pointe en avant dans la tige ; l'un prend l'avance, et, inclinant la tige, on fait rentrer dans la boule celui qui est en retard : quelques trépidations imprimées au tube qu'on fait tourner entre les doigts dans cette position inclinée amènent bientôt un index à culbuter dans la boule du thermomètre. Cela fait, on renverse tout à fait le thermomètre ; le retardataire tombe la tête en avant à la suite de l'index qui l'a devancé, les deux index arrêtés par le ménisque de l'alcool ont leurs têtes qui se touchent. On chauffe à la main le thermomètre, puis on le pose horizontalement pour le laisser refroidir, et quand un des index est sorti de l'alcool, on se trouve dans les conditions où l'on a vu la manière de construire l'instrument.

Pour éviter d'avoir à mettre les index dans une direction convenable, on fait souder un arrêt à l'entrée du tube.

Mise en expérience. — Lorsqu'un des index est dans la boule et l'autre au delà de la bulle d'air vers laquelle il tourne la tête, pour mettre l'instrument en expérience on le chauffe dans la position ordinaire jusqu'à ce que l'index se loge dans la partie liquide séparée ; on laisse alors l'instrument se refroidir dans cette position verticale, enfin l'on renverse l'instrument pour faire tomber, la tête en avant, l'index qui était dans la boule. L'instrument placé horizontalement est prêt à donner un maximum et un minimum.

Mode d'observation. — On note le point indiqué par la

tête de l'index à minimum, puis le point indiqué par la tête de l'index à maximum ; on peut alors remettre l'instrument en expérience, ainsi qu'on vient de le voir.

Correction. — Nous savons déjà (4) qu'il faut élever la température indiquée par la tête de l'index à maximum d'une quantité constante qu'on peut déterminer facilement, une fois pour toutes, ainsi que nous l'avons dit.

Il faut élever la température de l'index à minimum d'une quantité égale au nombre de degrés correspondant à la partie liquide séparée. Cette quantité peut être regardée comme constante.

Cette correction se fait comme la correction relative au déplacement du zéro.

On peut aussi la faire de la manière suivante : couper deux bandelettes de papier fort à la longueur de la partie séparée, raccourcir l'une d'une quantité égale à la longueur de la bulle d'air. Pour avoir le *maximum*, on porte à partir de la tête de l'index du maximum la longueur de la *bandelette courte*. L'extrémité de cette bandelette indique sur la graduation le maximum.

On fait de même pour avoir le *minimum ;* à partir de la tête de l'index, on porte la *bandelette longue* et on lit le minimum à l'extrémité de la bandelette.

Un curseur de papier tient lieu des deux bandelettes si on le découpe convenablement.

J'ai transporté plusieurs instruments réunis sur un même support, sans autres précautions que celles qu'il fallait pour ne pas les briser, monter et descendre plusieurs escaliers sans que les bulles fussent déplacées d'une manière appréciable.

J'ai vu une bulle d'air persister plus d'un mois sans altération dans un thermomètre vertical protégé seulement contre les chocs violents, et rien n'annonçait que cette bulle dût finir. Je me suis assuré qu'une bulle persistait dans un thermomètre envoyé de Paris à Nice par les mes-

sageries, et qu'un thermomètre à colonne continue ne perdait pas cette continuité dans un voyage pareil. Je n'avais pris aucune précaution particulière, les thermomètres faisaient partie d'un colis plus considérable qui les garantissait des chocs violents.

J'ai pu reconnaître que le peu de masse de ces instruments leur laisse une assez grande sensibilité malgré le peu de conductibilité de l'alcool. Quatre instruments subissaient simultanément des oscillations dont la durée n'était que de quelques minutes, et l'étendue d'une fraction très-minime de degré.

Avec des thermomètres à index à deux têtes inégales, comme les index des thermomètres Doulcet, on ne peut incliner les thermomètres de quelques degrés de la tige vers la boule sans nuire à la précision de leurs indications. Mais j'ai fait construire pour les thermomètres horizontaux à bulle d'air des index n'ayant qu'une tête, l'autre extrémité est simplement émoussée au contact instantané d'une flamme. Ces index fonctionneraient mal comme index Doulcet, et fonctionnent parfaitement dans un thermomètre à bulle d'air incliné de 10 degrés de la tige vers la boule.

Un index qui ne tomberait que par saccades jusqu'au ménisque du liquide dans le thermomètre Doulcet ne peut manquer d'être entraîné par la bulle d'air. La force d'entraînement des ménisques concaves est supérieure au poids des index à tel point, qu'il n'y aurait pas d'inconvénient à colorer le liquide employé dans les instruments à bulle d'air, tandis que le moindre dépôt de substance colorante dans le tube d'un thermomètre Doulcet pourrait nuire à la marche de l'index.

Il est nécessaire d'incliner légèrement les thermomètres à alcool fonctionnant horizontalement, pour que l'alcool qui se condense dans les périodes de refroidissement revienne vers la colonne liquide du thermomètre. Plus la

température est élevée, plus il faut incliner le tube. Ainsi un thermomètre placé dans une étuve maintenue à une température de 27 degrés environ ne fonctionne bien qu'autant que le thermomètre a une inclinaison de 8 degrés environ, sinon, au bout d'un certain temps, on trouve en dehors de la colonne liquide et de la partie liquide séparée une petite quantité de liquide déplacée par une véritable distillation. Avec une telle inclinaison, les index fonctionnent régulièrement et la bulle d'air pousse l'index du maximum et celui du minimum. Si les limites entre lesquelles varie la température viennent à s'écarter, les index s'écartent l'un de l'autre d'une manière correspondante. Le thermomètre, à la fois à maximum et à minimum, serait, je crois, spécialement utile pour l'étude du chauffage et de la ventilation des salles ; la distance des têtes des index marque immédiatement la grandeur des variations de température de l'air introduit ou expulsé.

8. On peut, grâce à la bulle d'air, combiner le thermomètre qui donne le minimum et celui qui donne le maximum qui suit une certaine élévation de température. Il suffit que la bulle d'air détache du liquide une assez longue colonne d'alcool. L'un des index sera poussé par une des extrémités de la bulle d'air ; l'autre, placé d'abord en dehors du liquide, pourra être saisi par lui et donner, à partir de ce moment, le minimum. Si l'on trouve, à la fin d'une expérience, que la distance des deux ménisques est moindre que la distance des têtes des index, on en conclut *qu'avant l'élévation de température qui a permis au second index de fonctionner, la température avait subi un minimum qui n'a plus été atteint postérieurement.* On peut avoir en degrés le minimum absolu atteint d'abord et un minimum qui l'a suivi.

9. Supposons deux bulles d'air entre lesquelles soit placé un index la pointe en avant. Lorsqu'après un maximum la température éprouve une oscillation descendante, la co-

lonne liquide comprise entre les deux bulles grandit aux dépens de la partie liquide séparée; si celle-ci est assez longue, la longueur acquise par la partie entre les deux bulles mesurera *la plus grande oscillation descendante* de la température et pourra servir à la déterminer en degrés d'une manière assez exacte. Pour produire deux bulles séparées par un index, il suffit de couper en deux une bulle un peu longue par un index ayant la pointe en avant.

Un second index, placé entre la première bulle et le réservoir, donnerait le minimum, et, avec ce seul instrument, on aurait le minimum, le maximum et la plus grande oscillation descendante. Mis en expérience le soir, ce seul thermomètre donnerait *le maximum et le minimum* du jour suivant, et peut-être, *en outre*, *un minimum nouveau*, au moyen de l'oscillation descendante.

THERMOMÈTRES VERTICAUX POUR LES LIEUX INACCESSIBLES.

I. — *Thermomètres renversés.*

1. *Thermomètre à maximum de Doulcet.* — Il suffit d'introduire un index la pointe en avant et de tenir le thermomètre dans une position renversée.

Ce thermomètre est fort simple; il n'a qu'un inconvénient : c'est de laisser s'écouler hors de la colonne continue une petite quantité de liquide qui va nécessairement en augmentant pendant tout le temps que dure une expérience.

M. Doulcet a eu des thermomètres qui ne présentaient pas du tout cet inconvénient. D'ailleurs cet inconvénient ne peut fausser d'une quantité dont il faille se préoccuper outre mesure les indications des thermomètres, au moins dans la plupart des recherches thermométriques où l'on peut se contenter de la précision donnée par un thermomètre à alcool bien construit.

2. Si l'on suppose une bulle d'air traversée par un index tournant sa pointe vers la boule du thermomètre, on aura

un instrument dont la température peut s'élever lentement ou rester stationnaire, sans que l'index tombe jusqu'au ménisque du liquide; mais l'index tombe si la température s'abaisse un peu. Ce thermomètre donne le *premier maximum par la longueur de la partie liquide séparée et la position première de l'index*. Ainsi disposé, il indique une *oscillation descendante* de la température. Si la bulle est très-petite, il est sensible aux très-petites élévations de température. *Le moindre réchauffement fait tomber l'index.*

On peut recommencer une nouvelle expérience en retournant un instant l'instrument et lui faisant subir une secousse dans le creux de la main ou sur la couverture d'un livre. L'index traverse la bulle d'air; alors le thermomètre, remis dans la position renversée, indiquera de nouveau une petite oscillation ascendante de la température par la chute de l'index.

3. Dans le thermomètre à bulle d'air renversé, si un index tombe à partir du réservoir, la pointe en avant, il s'arrête à la bulle d'air, et il est prêt à marquer le premier maximum de la température. Cette indication prise, l'index reste immobile, malgré les variations lentes de la température. Ce thermomètre donne *le premier maximum par la position de l'index et la longueur première de la partie séparée*. Cette partie séparée doit être assez longue pour qu'elle ne disparaisse pas après le premier maximum (4).

Cette propriété de conserver une température au moyen d'un index fixe peut être utile dans les circonstances où l'on ne peut faire la lecture de la température au moment où il est utile de la connaître. Si la température s'élève, il suffit, par un moyen quelconque, de refroidir un peu le thermomètre pour que la bulle se fasse traverser par l'index, qu'elle maintient ensuite immobile, malgré les variations lentes de la température.

4. Le thermomètre, qui donne ainsi le premier maximum, n'indiquerait pourtant que le maximum qui suivrait

un abaissement de la température si un refroidissement considérable réunissait la colonne séparée tout entière au reste du liquide. En effet, à partir de ce moment, le thermomètre est devenu un thermomètre à maximum de Doulcet.

On conçoit, d'après cela, un index donnant le *maximum qui suit un abaissement déterminé de la température.*

5. On peut combiner les thermomètres verticaux renversés 1 et 3, et l'on a dans un même thermomètre un index donnant le *premier maximum de la température*, et l'autre donnant le *maximum absolu de la température*. Si les deux maxima notés par les index ne sont pas les mêmes, la distance des index a augmenté, et de ce fait on conclura que la température a subi au moins *deux maxima successifs, et que le maximum noté par le premier index est antérieur au maximum absolu noté par le second index.*

Pour remettre l'instrument en expérience, on le chauffe la boule en bas; l'un des index tombe, l'autre est saisi par le liquide séparé. On laisse l'instrument reprendre la température ambiante, puis on le renverse de telle sorte que l'index revienne de la boule vers la bulle d'air, la pointe en avant (2°).

S'il est nécessaire, avant de remettre ainsi l'instrument en expérience, on donne à la colonne liquide séparée une longueur suffisante; pour cela, on introduit l'index de la boule la tête en avant, on lui fait traverser la bulle, sans toutefois le faire passer outre, et on élève la température du thermomètre, ce qui allonge la partie séparée; on fait passer l'index à travers la bulle et on le remet en place, comme on vient de le voir plus haut.

II. — *Thermomètres dans la position ordinaire.*

1. Un index placé hors de l'alcool la pointe en avant tombe si la température fait remonter l'alcool jusqu'à mouiller tout l'index. Une fois tombé, l'index suit le mou-

vement de la bulle d'air. On le remettra facilement en place, si l'on veut recommencer une expérience. Pour cela, après avoir chauffé l'instrument à la température qu'il ne doit pas laisser dépasser sans retomber, on le retourne et on le laisse refroidir pour que le liquide abandonne l'extrémité de l'index; cela fait, on le met en place. Ce thermomètre *accuse les élévations de la température qui dépassent un point déterminé à l'avance.* Construit avec des liquides peu volatils qui mouillent le verre, il serait un indicateur utile pour *la surveillance du chauffage des machines à vapeur.*

2. Je suppose que l'on fasse tomber un index la pointe en avant et qu'on lui fasse transpercer une bulle : le thermomètre, placé dans la position verticale ordinaire, indiquera une oscillation montante; la température s'abaissera sans déplacer l'index, mais ne s'élèvera pas sans le faire tomber jusque dans la boule en quelques instants.

C'est donc un thermomètre donnant le *premier minimum.* Nous allons en décrire un autre.

3. *Autre thermomètre donnant le premier minimum.*— Je donnerai quelques détails relatifs à la construction de cet instrument et à ses applications.

Construction. Introduire, de la boule du thermomètre dans la colonne liquide continue, un index la tête en avant; pour cela, renverser le thermomètre.

Par une secousse, faire sortir la tête de l'index hors de l'alcool et produire une bulle par le mouvement du bras en pendule, ainsi que nous l'avons indiqué pour le thermomètre à la fois à maximum et à minimum; donner à la partie liquide séparée une assez grande longueur en chauffant l'instrument, puis le mettre dans la position verticale ordinaire. Dans ces conditions, on verra l'index noter le premier minimum et devenir dès lors insensible aux lentes variations de la température. La bulle se fait transpercer par l'index et monte alors lentement jusqu'à la tête de

l'index. Celui-ci ne se déplace plus à partir du moment où il a commencé à traverser la bulle.

Applications. Ce thermomètre pourrait servir à l'étude des couches d'eau profondes; il descend un peu échauffé dans des couches qui le refroidissent, et il prend la température de la couche où il s'arrête. Qu'il se produise alors un premier minimum, et à partir de ce moment l'index restera *immobile, dans la supposition même qu'avant qu'on en relève l'indication le thermomètre passe par des températures supérieures et inférieures à celle qu'il a notée.*

On produit un premier minimum dans une couche donnée en faisant un peu changer le niveau de la couche où l'instrument séjourne avant de le remonter, et par suite sa température; quelques oscillations dans le sens vertical ne sauraient manquer de produire un premier minimum, et l'indication de ce premier minimum reviendra avec le thermomètre à l'observateur.

Une expérience étant faite, on allonge ou on raccourcit la partie liquide séparée au moyen d'une variation convenable de la température, après quoi on renverse l'instrument et on dégage la bulle de l'index par un faible refroidissement. Quand on aura remis le thermomètre dans la position ordinaire, il donnera de nouveau le premier minimum.

En météorologie, le thermomètre donnant le premier minimum, comparé au thermomètre donnant le minimum absolu, indiquerait que celui-ci a été le minimum minimorum venant après un minimum relatif au moins.

De même que le thermomètre à premier maximum, le thermomètre à premier minimum peut noter, parmi une suite de températures décroissantes, une température qu'on ne peut lire immédiatement.

On chauffe un peu le thermomètre au moment où l'on veut avoir la température.

Ce thermomètre saisit une température dans une suite

de températures *décroissantes*, de même que le thermomètre à premier maximum saisit une température dans une suite de températures *croissantes*.

4. L'index fixé après un premier minimum se trouve dans des conditions telles, qu'un abaissement suffisant de la température fait disparaître la bulle; après quoi, si la température s'élève de nouveau, l'index descend dans la boule du thermomètre.

On voit que cet index *accuse un abaissement de température déterminé* par la disparition de la bulle et la chute de l'index. On obtient un instrument qui paraît tout à fait pratique et qui rendrait des services aux sériciculteurs en soudant l'index au point convenable. On abaisse suffisamment la température, la tête de l'index sort du liquide, on fait une bulle par une oscillation du bras, et l'instrument est en état. Rien n'est plus facile que l'emploi de cet instrument qui accuse les abaissements de la température qui franchissent une limite réglée une fois pour toutes.

5. On peut avoir un thermomètre qui indique si la température, *après avoir dépassé un certain point*, *s'est abaissée au-dessous* d'un point à peu près déterminé.

Pour cela, un index la tête en avant est mis hors du liquide dans le thermomètre à bulle d'air. L'index tombe si la température s'élève suffisamment, et tombe jusqu'à la bulle qui se fait bientôt traverser par lui ; l'index ainsi fixé accusera un abaissement de température, comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent.

Ce point au-dessous duquel la température ne peut s'abaisser sans que la disposition de la bulle accuse cet abaissement de la température n'est pas déterminé d'une manière précise, car il faut un certain temps pour que l'index arrive à la bulle qui pendant ce temps a pu monter d'une quantité variable, suivant que la température s'élève plus ou moins rapidement.

6. *Thermomètre à deux index dont l'un accuse une*

trop grande élévation, et l'autre un trop grand abaissement de la température. — Un pareil instrument trouverait son emploi dans les étuves qu'un aide ou un ouvrier est chargé de maintenir à une température comprise entre deux limites assignées.

Il paraît convenable d'avoir *deux thermomètres séparés*, cependant la combinaison des deux index accusateurs est assez curieuse pour que je l'explique avec quelques détails.

On laisse dans le tube, hors du liquide, un des index introduit la pointe en avant, et on fait tomber l'autre la tête en avant jusqu'au ménisque du liquide ; une secousse et une oscillation du bras produisent une bulle.

On allonge la partie liquide séparée en chauffant, de manière qu'elle ait au moins deux fois la longueur d'un index ; un léger refroidissement y loge l'index qui a produit la bulle. Si l'on élève alors la température en continuant de tenir le thermomètre renversé jusqu'à la température qui donne la limite supérieure, et si l'on refroidit ensuite, l'index qui a la pointe en avant restera pour surveiller cette limite supérieure. On met la boule du thermomètre en bas, et on abaisse la température jusqu'à ce que la tête de l'index soit au-dessus du point de la graduation qui donne la limite inférieure d'une longueur égale à celle de la bulle d'air ; cela fait, on chauffe la bulle du thermomètre, la bulle se fait traverser par l'index, et l'instrument, mis verticalement la boule en bas, accusera les écarts de la température qui la feraient sortir des limites adoptées.

Si les deux index se touchent par la tête, la limite supérieure a été dépassée ; si la bulle a disparu, la limite inférieure a été franchie.

Les deux index sont dans la boule du thermomètre si les deux limites ont été successivement franchies.

RÉSUMÉ.

Premier instrument.

Un instrument ayant un réservoir cylindrique qui ne permette pas le retournement de l'index, s'il contient un index tête en avant, devient à volonté :

Un thermomètre de Rutherford à minimum;

Un thermomètre donnant le minimum et la plus grande oscillation ascendante;

Un thermomètre donnant le premier minimum dans la position verticale;

Un thermomètre déterminant le maximum par la longueur de la colonne liquide séparée;

Un thermomètre donnant le minimum et la plus grande oscillation montante, qui suivrait une température choisie à l'avance et supérieure à la température initiale;

Un thermomètre qui accuse les abaissements de température qui dépasseraient une limite déterminée;

Un thermomètre qui accuse les élévations de température qui dépasseraient une limite supérieure établie à l'avance;

Un thermomètre qui annoncerait que la température, *après* s'être élevée au-dessus d'un certain point, s'est abaissée au-dessous d'un autre point à peu près déterminé à l'avance;

Enfin un thermomètre qui donne le premier maximum au moyen d'un index qui tombe un peu après que le premier refroidissement a commencé.

Deuxième instrument.

Un instrument ayant un réservoir cylindrique comme le précédent, mais contenant un index pointe en avant, devient à volonté :

Un thermomètre à maximum de Doulcet;

Un thermomètre indiquant le premier maximum;

Un thermomètre donnant le maximum horizontalement au moyen d'un index poussé par un ménisque concave à la manière de Rutherford ;

Un thermomètre donnant le maximum et la plus grande oscillation descendante ;

Un thermomètre indiquant le minimum de la température par la longueur de la colonne liquide séparée ;

Un thermomètre accusant les élévations de température qui franchissent une limite déterminée ;

Enfin un instrument donnant le premier minimum au moyen d'un index qui tombe à la première élévation de la température.

Troisième instrument.

Un thermomètre à un seul index réversible peut donner successivement les indications qui appartiennent au premier et au second instrument.

L'introduction de l'index par la tête se fait naturellement ; de plus, on arrive bientôt à l'introduire par la pointe, sans avoir besoin de suivre des yeux l'index, en se servant du procédé que j'ai décrit.

Au lieu des deux instruments à réservoir cylindrique, on peut n'avoir qu'un seul instrument à réservoir sphérique ; la facilité qu'on a en outre de mettre dans ce dernier instrument l'index dans un sens ou dans l'autre n'est pas sans utilité.

En effet, d'une part, l'index introduit par la tête permet d'*obtenir de la manière la plus facile des bulles de longueur convenable*. On peut toujours, après que la bulle est produite, retourner l'index en lui faisant traverser la bulle au moyen de secousses sur la paume de la main. L'index peut faire la navette d'un côté à l'autre de la bulle sans la détruire, pour peu que la colonne liquide séparée soit longue de 10 à 15 millimètres.

D'autre part, l'index mis la pointe en avant *rassemble par refroidissement le liquide en une seule colonne de la*

manière la plus convenable. Si le premier refroidissement ne suffit pas, on réchauffe un peu et on amène la pointe de l'index contre la bulle d'air, un second refroidissement continue ou achève le rassemblement du liquide.

Ce moyen de rassembler le liquide est utilisé par M. Baudin lorsqu'il construit les thermomètres à index. Ce procédé est plus commode que l'emploi de secousses multipliées ou de la force centrifuge. Il ne déplace pas le zéro de l'instrument comme le ferait le contact d'une source énergique de chaleur.

Quatrième instrument.

Un thermomètre qui pèse à peu près 100 grammes avec étui en fer-blanc et contenant deux index en forme d'épingle à pointe émoussée peut donner *deux ou trois indications successives sans l'intervention de l'observateur*, et il remplace, dans tous les cas, les instruments précédents. Il donne les indications suivantes.

Indications qui se rapportent aux minima.

1° Le minimum absolu;
2° Le premier minimum;
3° Le minimum qui suit une certaine température;
4° La plus grande oscillation montante.

Outre ces indications qui se traduisent en nombres, on peut savoir :

1° Si la température, pendant un intervalle de temps donné, a subi une oscillation ascendante;
2° Si elle s'est abaissée au-dessous d'un certain point;
3° Si elle s'est abaissée au-dessous d'un certain point, après avoir préalablement dépassé un point déterminé.

Indications qui se rapportent aux maxima.

1° Le maximum absolu;
2° Le premier maximum;

3° Le maximum qui suit une certaine température ;

4° La plus grande oscillation descendante.

Outre ces indications numériques, on peut savoir :

1° Si la température a subi une oscillation descendante pendant un certain intervalle de temps ;

2° Si elle s'est élevée au-dessus d'un point déterminé en l'absence de l'observateur.

Un thermomètre pouvant servir à tous ces usages, et gradué avec le soin que M. Baudin apporte à la graduation de tous ses instruments, coûte 12 francs. La graduation est faite en degrés ; on évalue les fractions à vue.

Il faut remarquer que cet instrument peut servir aux voyageurs aussi bien qu'aux observateurs sédentaires. Il suffit d'un peu de chaleur pour le remettre en place ; la chaleur des mains peut suffire dans *tous les cas*, elle suffit même à des mains peu exercées dans toutes les circonstances réalisables qu'on ne fait pas difficiles à plaisir.

Pourvu que l'instrument ne soit pas brisé, il ne peut lui arriver aucun dérangement qu'on ne puisse réparer facilement en peu de temps avec la chaleur des mains ou un peu de chaleur artificielle qu'on saura se procurer partout. Cette chaleur auxiliaire de la chaleur des mains ne sera jamais indispensable aux personnes un peu exercées.

Cinquième instrument.

Thermomètre à minimum pour les lieux inaccessibles à l'observateur.

Les indications les plus importantes parmi celles que je viens d'énumérer peuvent être obtenues dans la position verticale de l'instrument, sans qu'il soit nécessaire de le maintenir dans une immobilité complète.

L'instrument peut être descendu dans les lieux inaccessibles à l'observateur ; il suffit qu'il soit préservé des chocs violents. On peut le descendre dans les puits forés, les trous de sonde, les couches d'eau profondes, ou l'abandonner aux

branches d'un arbre en le préservant seulement des oscillations trop fortes.

Les deux dispositions qui donnent le premier minimum laissent aux thermomètres la position verticale; mais ils supposent que la température, au moment de la mise en expérience, soit décroissante, sinon ils ne peuvent en aucune façon tenir, jusqu'à un certain point, lieu du thermomètre à minimum. Le thermomètre à index soudé est tout à fait un thermomètre à minimum.

Le thermomètre à marteau de M. Baudin, et l'un des thermomètres de M. Walferdin, donnent les minima dans une position verticale. J'ai donné plus haut l'idée d'un thermomètre servant au même usage, lorsque j'ai décrit un thermomètre à minimum dans lequel une bulle d'air sépare une longue colonne liquide variable, suivant que la température s'est plus ou moins abaissée.

Près de la boule du thermomètre est soudé à l'intérieur du tube un index en forme d'épingle, dont la tête seule est soudée au tube; la pointe de cet index est dirigée vers le haut du thermomètre placé dans la position ordinaire. Au-dessus de lui est une bulle de 3 ou 4 millimètres de longueur séparant une longue colonne liquide du reste de l'alcool.

La colonne liquide diminuera lorsque la bulle viendra se faire traverser par l'index soudé, et restera invariable lorsqu'une élévation de la température l'aura dégagée de l'index. Ainsi le minimum se traduit par une modification persistante de la colonne liquide séparée. Au-dessus d'elle reste abandonné dans le tube un index qui a servi à produire la bulle et à la déplacer dans la colonne liquide. Cet index, qui a la pointe en avant, servira après chaque expérience à allonger la colonne liquide raccourcie par l'index au moment du minimum. Il suffit pour cela de chauffer le thermomètre pour faire tomber l'index mobile, et de chauffer encore lorsque l'index est arrivé contre la bulle; puis on

met l'instrument dans une position renversée, et on laisse un peu refroidir pour dégager l'index. Il tombe jusqu'au ménisque du liquide, qu'une secousse lui fait traverser; cela fait, on remet l'instrument en expérience. Cet instrument donnera de lui-même l'indication du minimum de la température. Il n'a pas besoin d'être immobile; un aéronaute pourrait le suspendre au dehors de sa nacelle.

Le thermomètre donne une indication qu'on traduit en nombres, soit en portant, à partir de la pointe de l'index, une longueur égale à la colonne liquide séparée, soit en amenant dans un bain réfrigérant la bulle d'air à se faire traverser par l'index, absolument comme elle l'était au moment du minimum, et prenant la température du bain.

Le premier procédé, sans être rigoureux, est assez approché, et il suffit dans le plus grand nombre des cas.

Outre son usage spécial, ce cinquième instrument peut servir comme le premier instrument, puisqu'il contient un index mobile qui ne peut se retourner.

On peut avoir dans le tube deux index tournés en sens contraires comme dans le thermomètre qui donne à la fois le maximum et le minimum; l'index soudé remplace l'arrêt dont il a été question dans ce Mémoire. Ce seul instrument donne la plupart des indications énumérées précédemment.

Sixième instrument.

Thermomètre à maxima successifs.

Imaginons que vers le milieu du thermomètre un index, ayant la pointe tournée vers la boule, soit soudé au tube par sa tête : la colonne d'alcool continue viendra, par suite d'une élévation de la température, contre la pointe de cet index; si le thermomètre est dans une position renversée, l'index sépare une quantité d'alcool grandissant à mesure que la température s'élève.

Cet instrument peut indiquer plusieurs maxima successifs.

Dans la position verticale ordinaire, c'est un indicateur des abaissements de température qui franchissent une limite déterminée par la position de l'index. L'usage en est des plus simples. On fait l'instrument très-court, et, par suite, peu fragile.

De même, on conçoit un instrument donnant une série de minima successifs; mais il faudrait supposer une partie liquide séparée du reste de l'alcool par une très-longue bulle d'air. Cet instrument n'aurait point une grande précision, parce qu'une longue bulle d'air introduit par ses variations une source d'erreurs proportionnelles à sa longueur.

Si la résistance qu'offre au déplacement dans un tube une colonne liquide pouvait être regardée comme constante, on concevrait des thermomètres à air où les index, donnant les maxima et minima successifs, auraient leur rôle à remplir.

Je n'ai pas fait construire ces espèces de thermomètres différentiels; ils ne pourraient avoir d'utilité que dans des circonstances trop particulières.

Septième instrument.

On peut ajouter au thermomètre précédent un index ayant la pointe en avant et placé au-dessus de l'index soudé.

Ainsi complété, cet instrument indique, comme le précédent, si la température s'est abaissée au-dessous d'une limite fixe; l'index mobile est alors relégué bien haut dans le tube.

Mais il indiquera, quand on le voudra, si la température s'élève au-dessus d'une limite supérieure qu'on règle à volonté.

Après une expérience, il n'y aura qu'à porter l'instrument à la température limite qu'on aura choisie et à le mettre dans la position renversée, l'index arrivera bientôt

au ménisque; après un léger refroidissement, l'instrument placé dans la position verticale ordinaire ne pourra subir une température supérieure à la limite assignée sans qu'il en résulte une chute pour l'index mobile. Cet instrument est d'un usage simple et tout à fait pratique.

Pour la surveillance du chauffage des magnaneries, deux instruments, l'un indiquant si une limite inférieure, l'autre si une limite supérieure a été franchie, ne seraient peut-être pas inutiles.

Applications de la combinaison des indications précédentes.

Quand la température est déjà décroissante, aujourd'hui, vers 5 heures du soir, par exemple, on met en expérience :

1° Un instrument donnant le premier minimum;

2° Un instrument qui donne le minimum qui suivra une température de demain et la plus grande oscillation suivante : c'est le troisième des thermomètres que j'ai décrits;

3° Un thermomètre à deux bulles donnant la plus grande oscillation descendante.

Dans les circonstances ordinaires, on aura des indications suffisantes pour déterminer les deux maxima et les deux minima qui se seront produits pendant une absence de quarante-huit heures.

En effet, le minimum qui aura lieu demain sera noté par le premier instrument; le minimum du jour suivant par le second instrument : en même temps, ce second instrument donnera le maximum qui suit ce second minimum, puisque la distance de ces deux points est la plus grande oscillation montante que l'instrument ait subie depuis que l'index a commencé à fonctionner.

Quant au maximum de demain, il sera donné par le thermomètre à deux bulles; en effet, sa distance au mini-

mum suivant est la plus grande oscillation descendante de la température pendant l'intervalle considéré.

Si l'on ajoute aux trois instruments dont il vient d'être question un instrument donnant le maximum absolu et un instrument donnant le minimum absolu, en même temps que la plus grande oscillation constante, ces trois nouvelles indications serviront à vérifier les quatre indications données par les instruments qui donnent les quatre limites atteintes pendant une période de deux jours.

Voici une seconde combinaison. Quand la température est déjà croissante, vers 11 heures du matin, par exemple, qu'on mette en expérience :

1° Un instrument donnant le premier maximum;

2° Un instrument qui donne le minimum et la plus grande oscillation montante.

Après une absence de trente-six heures environ, on pourra déterminer les deux maxima et le minimum qui ont eu lieu.

Cette combinaison de deux instruments est assez simple pour être facilement utilisée.

J'indiquerai enfin une troisième combinaison, aussi simple que la précédente.

Vers 5 heures du soir, la température s'abaissant, on met en expérience :

1° Un instrument qui donne le premier minimum;

2° Un instrument qui donne le maximum et la plus grande oscillation descendante; c'est l'instrument à deux bulles.

On pourra déterminer les deux maxima et le minimum qui se seront produits pendant une absence d'environ quarante heures.

Ces curieuses combinaisons d'indications pourraient être utiles dans certains cas. On saurait, après une absence de deux jours, à quel jour appartiennent le maximum et le minimum notés par le thermomètre à maximum et à mini-

mum. Et en outre on aurait les indications qui appartiennent à l'autre jour, d'une manière moins satisfaisante, il est vrai, que si toutes les indications étaient obtenues par un même instrument. Des appareils à indications continues peuvent seuls, il me semble, permettre d'avoir les indications de plusieurs jours aussi bien qu'on a les indications d'une seule journée.

Les combinaisons précédentes supposent qu'il n'y ait chaque jour qu'un maximum et un minimum de la température. Il y a de petites oscillations aussi nombreuses que les changements de direction du vent, et par suite un nombre égal de maxima et de minima, de sorte que la courbe qui représenterait la marche de la température aurait une forme générale modifiée par des sinuosités secondaires.

On peut faire en sorte que les oscillations, dont l'étendue est inférieure à un degré ou à une fraction déterminée de degré, ne fixent pas l'index du premier maximum et du premier minimum.

De cette manière, les instruments ne s'inquiètent pas des maxima et des minima secondaires; ils donnent les indications principales, et généralement celles-ci consistent, comme je l'ai supposé, en un seul maximum et un seul minimum pour chaque jour.

C'est par la longueur des bulles d'air qu'on règle à volonté l'étendue des oscillations négligées.

Des combinaisons pareilles à celles dont on vient de voir l'usage permettraient de constater, à certains jours, et peut-être assez régulièrement sous certains climats, une variation secondaire importante, soit au moment du maximum, soit au moment du minimum.

Dans les nuits sereines, le passage de nuages étendus arrêterait le refroidissement, et un minimum, qui peut n'être pas le minimum définitif de la nuit, serait produit. L'instrument donnant le premier minimum ne s'accorderait pas alors avec l'instrument qui donne le minimum.

Ce dernier peut donner la plus grande oscillation montante en même temps que le minimum : il peut se faire que ce soit une troisième donnée sur la marche de la température pendant la nuit, et cela arrivera généralement, s'il y a eu plus d'une oscillation dans la marche ascendante ou descendante de la température.

Je n'ai pas besoin d'insister davantage sur l'emploi des nouvelles indications que les thermomètres à bulle d'air fournissent, soit en météorologie, soit dans l'étude des températures qui se produisent dans des lieux inaccessibles à l'observateur. Il est clair que de nouvelles indications peuvent ajouter quelque chose à la connaissance des maxima et des minima.

Je ferai remarquer que le thermomètre à la fois à maximum et à minimum est une combinaison du thermomètre à minimum de Rutherford et du même thermomètre renversé ; ce dernier donne le maximum sans exiger une longue colonne liquide pour la marche de son index, à cause de la forme particulière de son index qui diffère à peine de celle de l'index du thermomètre de M. Doulcet. Il peut servir en météorologie.

Dans les *observations courantes,* on ne peut attendre le refroidissement qui remet en place l'index du maximum. Pour éviter cette perte de temps, on associe sur un même support un thermomètre de Rutherford et un thermomètre à bulle d'air donnant le maximum, et l'on donne à la colonne liquide séparée une assez grande longueur.

Les index ne sortent pas du liquide, et *une seule inclinaison du support des deux instruments les remet en place après chaque observation.*

La longueur qu'il faut donner à la partie liquide séparée est la distance de deux points de repère gravés sur la tige de l'instrument.

Cette association de deux instruments pourrait servir aux observations courantes de la météorologie.

Remarquons que l'instrument à bulle d'air à longue colonne séparée peut donner le minimum si le thermomètre de Rutherford faisait momentanément défaut.

Les instruments peuvent être transportés et mis en état par chaque observateur. Les voyages ne peuvent avoir aucune influence sur l'exactitude des indications de ces instruments.

EXPLICATION DES FIGURES (*voir Pl. I*).

Fig. 1. — L'index est introduit par la tête et est venu reposer sur le ménisque.

Fig. 2. — Effet du choc du thermomètre sur la paume de la main.

Fig. 3. — Le thermomètre a été soumis à une oscillation du bras.

Fig. 4. — Un échauffement du thermomètre se produit lentement.

Fig. 5. — Un refroidissement loge l'index dans la partie liquide séparée.

Fig. 6. — Le thermomètre a été retourné; l'index est venu reposer sur la bulle.

Fig. 7. — Un refroidissement se produit.

Fig. 8. — Effet d'un échauffement lent.

Fig. 9. — Refroidissement lent.

Fig. 10. — Le refroidissement a fait disparaître la partie liquide séparée.

Fig. 11, 12, 13. — Le thermomètre retourné est lentement échauffé.

Fig. 14. — Le thermomètre a été remis la boule en bas.

Fig. 15. — On lui a fait subir un choc sur la paume de la main.

Fig. 16 *et* 17. — On l'a retourné et on l'a fait mouvoir comme l'extrémité d'une pendule.

Fig. 18. — Effet d'un échauffement.

Fig. 19. — Un refroidissement a logé l'index entre les deux bulles.

Fig. 20. — Une secousse sur la paume de la main a été subie par l'instrument.

Fig. 21 *et* 22. — Le thermomètre remis dans la position ordinaire se refroidit et l'une des bulles disparaît.

Fig. 23. — On a chauffé l'instrument jusqu'à replonger l'index dans l'alcool.

Fig. 24. — Une secousse fait passer l'index à travers la bulle et il descend dans la boule.

Fig. 25. — L'index est rentré la pointe en avant et le thermomètre s'est refroidi.

Fig. 26. — Le thermomètre continue à se refroidir dans la position ordinaire.

Remarques. — Les *fig.* 6, 7, 8, 9, 10 montrent comment on peut mettre un index d'une manière exacte en un point donné hors du liquide.

Les *fig.* 25 et 26 montrent comment on peut réduire la longueur de la partie liquide séparée à une longueur déterminée d'une manière précise.

Fig. 27. — Cadre Baudin portant : 1° un thermomètre à la fois à maximum et à minimum ; 2° un thermomètre de Rutherford à minimum ; 3° un thermomètre donnant le maximum.

DES MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES DES GAZ ;

PAR M. THOMAS GRAHAM.

Traduit de l'anglais par M. Albert THOMAS.

Les mouvements moléculaires des gaz seront considérés dans ce travail principalement au point de vue de leur passage, sous une certaine pression, au travers d'une plaque mince poreuse, ainsi que de la séparation partielle de gaz mélangés, séparation qui peut s'effectuer dans les mêmes circonstances, ainsi que nous le verrons.

L'idée de cette étude a pris naissance à l'occasion de recherches faites à nouveau et quelque peu prolongées sur la diffusion moléculaire des gaz, dont les phénomènes repo-

sent sur ce même principe de mobilité; elle a fourni certains résultats nouveaux qui pourront présenter de l'intérêt aussi bien au point de vue théorique que pratique.

Le premier diffusiomètre construit consistait en un tube de verre parfaitement cylindrique d'environ 10 pouces ($0^m,254$) de longueur et d'un peu moins de 1 pouce ($0^m,025$) de diamètre, simplement fermé à l'une de ses extrémités par une plaque poreuse en plâtre de Paris d'environ $\frac{1}{3}$ de pouce ($0^m,008$) d'épaisseur, transformé ainsi en récipient à gaz (1). Depuis, on a remplacé le plâtre par une matière bien supérieure; c'est le graphite comprimé artificiellement de M. Brockedon, la qualité employée pour la fabrication des crayons à écrire.

Cette matière se vend à Londres en petites masses cubiques d'environ 2 pouces ($0^m,05$) de côté. On peut facilement diviser ces cubes en lames de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur à l'aide d'une scie en acier de ressort. En frottant la surface de ces lames, sans les mouiller, sur un grès plat, l'épaisseur peut en être réduite jusqu'à près de $\frac{1}{2}$ millimètre. Un disque circulaire de ce graphite, qui n'est guère plus épais qu'une hostie, mais qui possède une ténacité considérable, est fixé, avec du mastic de résine, à l'extrémité du tube que nous avons décrit, de manière à le fermer et à en faire un diffusiomètre (*fig.* 1, *Pl. I*).

Le tube est rempli de gaz hydrogène sur une cuve à mercure. Une feuille mince de gutta-percha bien tendue pardessus le disque de graphite neutralise les effets de sa porosité pendant le remplissage (*fig.* 2).

Lorsqu'on enlève ensuite la gutta-percha, la diffusion gazeuse se manifeste immédiatement au travers des pores du graphite. La totalité de l'hydrogène abandonne le tube en quarante minutes ou une heure, et est remplacée par de l'air atmosphérique en proportion beaucoup plus faible

---

(1) De la loi de diffusion des gaz (*Mémoires de la Société Royale d'Édimbourg*, vol. XII, p. 222, ou *Philosophical Magazine*, vol. II, p. 175, 269, 351.

(environ un quart), comme on doit s'y attendre, d'après la loi de diffusion des gaz. Pendant ce temps le mercure s'élèvera dans le tube s'il y a lieu, formant une colonne de plusieurs pouces de hauteur, ce qui démontre d'une manière frappante l'intensité de la force avec laquelle s'effectue la pénétration mutuelle des différents gaz. Le graphite naturel a une structure lamelleuse et paraît n'avoir que peu ou pas de porosité. On ne peut pas le substituer au graphite artificiel dans cette expérience. La porcelaine non vernie équivaut au graphite.

En réalité, les pores du graphite artificiel semblent être si petits, que le gaz *cohésionné* ne peut les traverser en aucune façon; il paraîtrait que les molécules isolées peuvent seulement y passer, et l'on peut admettre qu'elles passent sans éprouver aucun frottement, car les pores les plus petits qu'on puisse imaginer dans le graphite doivent être des tunnels en comparaison des dernières molécules d'un corps gazeux. La seule action qui puisse déterminer le phénomène paraît être ce mouvement intime des molécules que l'on a généralement reconnu aujourd'hui pour être une des propriétés essentielles de l'état gazeux des corps. Suivant l'hypothèse physique généralement acceptée aujourd'hui (1), on se représente un gaz comme constitué par des particules ou atomes solides, sphériques, et parfaitement élastiques, qui se meuvent en tous sens, mais avec des vitesses différentes pour des gaz différents. Renfermées dans un espace clos, ces particules en mouvement se heurtent sans cesse contre les parois de l'enveloppe et même les unes contre les autres, sans que ces chocs diminuent en rien leur quantité de mouvement, ce qui est dû à leur élasticité parfaite. Si l'enveloppe est poreuse, comme cela a lieu dans un diffusio-

---

(1) D. Bernoulli, J. Herepath, Joule, Krönig, Clausius, Clerk Maxwell et Cazin. Le mérite d'avoir fait revivre cette hypothèse et de l'avoir, pour la première fois, appliquée aux phénomènes de la diffusion des gaz appartient sans conteste à M. Herepath. (Voir *Physique mathématique* en 2 vol., par John Herepath, esq.; 1847).

mètre, le gaz est projeté à travers les canaux libres en vertu de son mouvement moléculaire et s'échappe. En même temps et par la même cause, l'air extérieur s'introduit dans l'appareil, où il prend la place du gaz qui en est sorti.

C'est à cet état de mouvement atomique ou moléculaire que les gaz doivent leur force élastique et le pouvoir qu'ils possèdent de résister à la compression. Le mouvement moléculaire est accéléré par la chaleur et ralenti par le froid; aussi la tension des gaz est-elle accrue dans le premier cas et diminuée dans le second. Lors même que la cloche est entourée du même gaz qui la remplit, ou qu'un même gaz est en contact avec les deux faces du disque poreux, le mouvement ne laisse pas d'avoir lieu; les molécules continuent à entrer et à sortir de la cloche en aussi grand nombre, bien que le phénomène ne soit décelé en rien par des changements de volume ou autrement. Si les gaz sont de nature différente, mais qu'ils possèdent sensiblement la même densité et la même vitesse moléculaire, comme l'azote et l'oxyde de carbone, l'échange des gaz a lieu également sans modifications de volumes. La pénétration n'est plus égale dans les deux sens dès qu'on oppose deux gaz de densités et de vitesses moléculaires différentes.

Ces observations serviront de préliminaires à l'étude du passage d'un gaz au travers d'une plaque de graphite, dans un sens seulement, soit sous une certaine pression, soit sous la seule influence de sa propre force élastique.

Admettons que le vide soit établi et maintenu sur une des faces du disque poreux, tandis que l'autre face est en contact avec de l'air ou tout autre gaz sous une pression constante, et remarquons d'abord qu'un gaz peut être appelé dans le vide de trois manières différentes, c'est-à-dire par deux moyens autres que celui dont nous avons parlé jusqu'ici.

1. Le gaz peut passer en traversant une petite ouverture pratiquée dans une plaque mince, comme, par exemple, le trou d'une fine aiguille d'acier dans une feuille de platine.

La vitesse du passage des différents gaz dans ces circonstances est déterminée d'après leur densité, suivant la loi que le professeur John Robison a déduite du théorème célèbre de Toricelli sur la vitesse d'écoulement des fluides. Un gaz s'épand dans le vide avec la vitesse qu'un corps pesant acquerrait en tombant de la hauteur d'une atmosphère dans un milieu composé de ce même gaz et supposé d'une densité uniforme. La hauteur de l'atmosphère dans ce milieu homogène serait en raison inverse de la densité du gaz; pour l'hydrogène, par exemple, il faudrait la considérer comme seize fois plus grande que pour l'oxygène. Mais comme la vitesse acquise par les corps pesants dans leur chute n'est pas directement proportionnelle à la hauteur, mais bien à la racine carrée de la hauteur, la vitesse d'expansion des différents gaz dans le vide sera en raison inverse des racines carrées de leurs densités respectives; ainsi, la vitesse de l'oxygène étant 1, celle de l'hydrogène sera 4, racine carrée de 16. Cette loi a été vérifiée expérimentalement (1). Les rapports des vitesses d'expansion des gaz dont je viens de parler sont assez semblables à ceux de la diffusion moléculaire, mais il est important d'observer que les phénomènes d'expansion et de diffusion sont distincts et essentiellement différents dans leur nature. Les mouvements d'expansion affectent la masse des gaz; les mouvements de diffusion n'affectent que les molécules, et un gaz est entraîné par le premier genre d'impulsion avec une vitesse ordinairement plusieurs milliers de fois plus grande que celle qui peut se manifester sous l'influence du second.

2. Si l'orifice d'écoulement est pratiqué dans une plaque d'une certaine épaisseur, de manière à former une sorte de tube, les conditions d'expansion sont troublées; cependant les lois d'écoulement pour les différents gaz présentent encore une certaine constance dans leurs rapports, lorsque

---

(1) Du mouvement des gaz (*Mémoires philosophiques*, p. 573; 1846).

le tube capillaire est suffisamment allongé pour que sa longueur dépasse au moins quatre mille fois son diamètre. Ces nouveaux rapports dépendent des lois de l'écoulement des gaz par des ajutages capillaires (1) ; on a trouvé que ces lois sont les mêmes pour un tube capillaire en cuivre que pour un tube en verre et qu'elles paraissent être indépendantes de la matière dont est composé l'ajutage. Il n'y a pas de doute qu'une couche mince de gaz reste adhérente à la paroi du tube, que le frottement est en réalité celui du gaz sur lui-même, et que, par conséquent, la substance du tube reste sans action sur ce frottement. Les lois d'écoulement, dans ces circonstances, ne se rapportent en aucune façon à la densité, et présentent ainsi une singulière différence avec celles de l'expansion.

La vitesse d'écoulement de l'oxygène étant 1, celle du chlore est 1,5; celle de l'hydrogène, 2,26; de la vapeur d'éther la même, ou à peu près, que celle de l'hydrogène; de l'azote et de l'oxyde de carbone, moitié de celle de l'hydrogène; du gaz oléfiant, de l'ammoniaque et du cyanogène, 2 (le double ou à peu près de l'oxygène); de l'acide carbonique, 1,376, et du gaz des marais, 1,815. Pour un même gaz la vitesse d'écoulement augmente avec la densité, que l'accroissement de celle-ci soit dû au froid ou à la pression.

La cause primitive de l'écoulement des gaz ne se rapporte à aucune de leurs propriétés connues et donne lieu à une classe de phénomènes remarquablement isolés parmi tous ceux qu'on a observés jusqu'ici.

Il y a cependant une particularité que nous pouvons rapporter tout d'abord à notre étude sur la pénétration des plaques de graphite par les gaz : les tubes capillaires offrent au passage des gaz une résistance analogue à celle du frot-

---

(1) Du mouvement des gaz (*Mémoires philosophiques*, p. 591, 1846, et p. 349, 1849).

tement, proportionnelle aux surfaces, et par conséquent augmentant à mesure que les tubes augmentent de nombre et diminuent de diamètre sur une section totale constante. Il a été observé par M. Poiseuille que la résistance au passage d'un liquide par un tube capillaire serait équivalente à une diminution d'un quart du diamètre du tube. Pour les gaz cette résistance s'accroît aussi très-rapidement, mais on n'a pas déterminé la raison de cet accroissement; cependant on peut conclure que, puisque le diamètre des tubes capillaires peut décroître indéfiniment, de même l'écoulement du fluide peut être ralenti indéfiniment et devenir si faible, qu'il cesse d'être appréciable. On aurait alors une masse de tubes dont les sections réunies peuvent présenter une grande surface, mais qui sont séparément trop fins pour donner lieu à un écoulement sensible de gaz. Une masse solide poreuse peut présenter le même genre de perméabilité réduite qu'une agglomération de cubes capillaires. Toutes les masses minérales mal agrégées, telles que le plâtre, le stuc, la craie, la terre cuite, les poussières terreuses non cristallines, comme l'hydrate de chaux ou de magnésie comprimés, et, au plus haut degré peut-être, le graphite artificiel, paraissent approcher plus ou moins dans leur constitution de cet état de porosité.

3. Une plaque de graphite artificiel qui semblerait matériellement imperméable aux gaz, si l'on ne considère que les deux modes de passage décrits précédemment, se laisse facilement traverser sous l'influence du mouvement moléculaire ou de la diffusion gazeuse. On s'assure du fait en comparant la durée du passage de volumes égaux de différents gaz sous une même pression au travers de cette plaque.

Pour trois gaz, l'oxygène, l'hydrogène et l'acide carbonique, la durée du passage d'un égal volume de chacun d'eux par un tube capillaire en verre, dans des conditions égales de pression et de température, a été déterminé anciennement comme suit :

	Durée de l'écoulement d'un même volume par un ajutage capillaire.
Oxygène	1
Hydrogène	0,44
Acide carbonique	0,72

Les mêmes gaz, soumis aujourd'hui à traverser une plaque de graphite de $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur sous la pression d'une colonne de mercure de 100 millimètres de hauteur, ont donné les résultats suivants :

	Durée de l'écoulement.	Racine carrée des densités (celle de l'oxygène étant 1).
Oxygène	1	1
Hydrogène	0,2472	0,2502
Acide carbonique	1,1886	1,1760

Ainsi la durée du passage au travers du graphite n'a pas de rapport avec celle de l'écoulement par les tubes capillaires. Cependant ces nouveaux coefficients décèlent une relation étroite entre les durées de passage et les racines carrées des densités des différents gaz, et nous rapprochent ainsi considérablement des lois théoriques d'expansion ordinairement admises.

Les résultats qui précèdent ont été obtenus avec le diffusiomètre à graphite que nous avons déjà décrit, consistant en un simple tube de verre de 22 millimètres environ de diamètre, fermé à l'une de ses extrémités par la plaque de graphite.

On avait ménagé au-dessus de la plaque une petite chambre dans laquelle le gaz était introduit en un courant modéré par le tube d'amenée *e* (*fig.* 3), tandis qu'un tube ouvert de sortie *i* laissait constamment échapper l'excès de gaz dans l'atmosphère.

La chambre avait été formée au moyen d'un tube court en verre, de 2 pouces de long, luté sur la partie supérieure

du diffusiomètre. Ce tube était à son tour fermé par un bouchon de liége percé de deux trous pour le passage des tubes d'amenée et de sortie. On voit qu'au moyen de cette disposition la face supérieure du graphite se trouvait constamment baignée dans un courant de gaz qui n'avait à subir aucun excès de pression au delà d'une atmosphère, le tube de sortie lui permettant toujours un libre échappement. Le gaz était d'ailleurs toujours desséché avant son introduction dans la chambre.

Le diffusiomètre reposait sur un bain de mercure, et était soulevé ou abaissé par le système de levier imaginé par le professeur Bunsen pour ses expériences délicates sur la diffusion des gaz (1). Pour obtenir la pression de 100 millimètres, on remplissait d'abord entièrement le diffusiomètre de mercure, puis on l'arrasait dans la cuve. On laissait entrer le gaz peu à peu jusqu'à ce que la colonne de mercure dans le tube fût réduite à 100 millimètres, et l'on maintenait cette hauteur en soulevant l'instrument au fur et à mesure que le gaz y pénétrait et que la colonne de mercure descendait, de manière à conserver une différence constante de niveau de 100 millimètres entre le niveau du mercure du tube et celui de la cuve. On était d'ailleurs guidé par la graduation gravée sur le tube même. L'expérience consistait à noter le temps en secondes que mettait le mercure à descendre de dix divisions millimétriques pour chaque gaz. Le volume constant de gaz introduit était de

$$2^{cc},2\ (0^{pc},1342).$$

Deux observations furent faites pour chaque gaz :

	Moyenne.
L'oxygène employa 898 et 894 secondes	896
L'hydrogène employa 222 et 221 secondes.....	221,5
L'acide carbonique employa 1070 et 1060 secondes.	1065

(1) *Gazométrie de Bunsen,* par Roscoe.

Dans ces expériences, c'est le même gaz qui mouille les deux faces du diaphragme et qui en remplit les pores ; mais le mouvement moléculaire à l'intérieur des pores dans le sens de haut en bas n'est pas équilibré par le mouvement de bas en haut, en raison de la différence de tension entre le gaz qui remplit le tube en dessous du diaphragme et celui qui se trouve en dehors et par-dessus. Le sens du courant gazeux indique la différence du mouvement moléculaire dans les deux directions. En admettant que la tension du gaz par-dessus le diaphragme soit de 760 millimètres, la tension en dessous ne serait que de 660, et ces deux nombres représentent respectivement l'intensité des courants descendants et ascendants.

Afin d'augmenter l'inégalité de tension et de favoriser davantage le passage du gaz au travers de la plaque de graphite, on s'est servi ensuite d'un tube de 48 pouces de longueur, soit de la dimension du tube barométrique, avec lequel on peut avoir le vide de Torricelli. Ce tube fut suspendu dans un cylindre de gutta-percha de même longueur, fermé à la partie inférieure par un bouchon de liége, et s'épanouissant au sommet en forme d'entonnoir. Une modification assez utile apportée ultérieurement à l'appareil consistait à ajuster un tube capillaire en verre sur le côté du grand tube, environ à 15 millimètres en dessous de son extrémité supérieure. On obtenait ainsi une ouverture par laquelle le gaz contenu dans le diffusiomètre pouvait s'échapper lorsqu'il se trouvait comprimé sous le mercure. Un tube flexible, avec une ligature, fut attaché au tube capillaire dont nous avons parlé, de manière à pouvoir le fermer. Cette même ouverture permettait de recueillir, au besoin, un échantillon du gaz contenu dans l'appareil.

Une autre modification nous rendit beaucoup plus de services dans l'emploi de ce diffusiomètre barométrique, en nous donnant un grand espace au-dessus de la colonne mercurielle. Elle consista à surmonter le grand tube, dépouillé

préalablement de la plaque de graphite, d'un ballon en verre d'environ $\frac{1}{2}$ litre de capacité. Ce ballon était plutôt, à proprement parler, une petite cloche sans fond (*fig.* 4) qui fut fixée sur la partie ouverte du tube *d* comme le montre la *fig.* 5, au moyen d'un liége, et de mastic. La grande ouverture supérieure reçut un obturateur en gutta-percha (*fig.* 5) d'environ 10 millimètres, ou à peu près $\frac{1}{2}$ pouce d'épaisseur. Ce disque de gutta-percha était percé de deux trous en *f* et en *g* (*fig.* 6), dont l'un reçut un tube de verre fermé en dessous par la plaque de graphite et muni en dessus d'un bouchon percé, destiné à recevoir les deux tubes d'amenée et de sortie. L'autre ouverture, pratiquée dans la gutta-percha, reçut un simple tube *h*, de la grosseur d'un tuyau de plume, qui ne dépassait pas le niveau inférieur de l'obturateur et servait de tube d'échappement. On n'éprouva aucune difficulté à rendre tous ces joints étanches; il suffit d'appliquer une lame de couteau chauffée pour fondre la gutta-percha au contact des tubes. La gutta-percha est ordinairement peu employée dans la construction des appareils pneumatiques. On ne peut pas donner à la plaque de graphite moins de 1 millimètre d'épaisseur pour qu'elle puisse résister à la pression d'une atmosphère entière, pression qu'elle a à supporter dans cet appareil. L'instrument est suspendu à une corde au moyen d'une poulie, et convenablement équilibré à l'aide d'un contre-poids.

La première chose à faire est de chasser l'air contenu dans le tube barométrique et dans la chambre supérieure; pour cela, l'appareil entier (*fig.* 7) est complétement plongé dans le bain de mercure jusqu'à ce qu'il soit tout à fait rempli et que le mercure pénètre dans le tuyau d'échappement *h*. On ferme alors avec une ligature l'allonge en caoutchouc placée sur ce tuyau; puis on soulève l'instrument de 30 ou 40 pouces, afin que le mercure descende dans le grand tube jusqu'à ce qu'il garde la hauteur barométrique correspondant au moment de l'expérience, lais-

sant ainsi la chambre supérieure entièrement vide. En même temps on a introduit sur la face supérieure du graphite un courant du gaz à essayer, exactement comme dans les expériences faites avec le diffusiomètre primitif. Le gaz traverse le graphite, et le mercure commence à descendre dans le tube; mais il descend lentement à cause du grand espace vide à remplir. On le laisse descendre d'environ $\frac{1}{2}$ pouce, puis on note exactement le moment où le mercure passe un certain point de la graduation du tube d'abord, et quand il passe un second point repéré à 1 ou 2 pouces en dessous du premier. On obtient ainsi, d'une manière certaine, la durée en secondes du passage d'un volume déterminé du gaz. L'expérience est répétée immédiatement sur deux ou plusieurs gaz successivement dans les mêmes circonstances de pression, et en ayant bien soin de maintenir une température uniforme pendant tout le temps des expérimentations.

Dans une série de quatre expériences faites sur l'hydrogène, le mercure est descendu de $0^m,758$ à $0^m,685$ (de $29^p,9$ à 27 pouces), en 252, 256, 254 et 256 secondes, soit en moyenne $254^s,5$.

Dans trois expériences sur l'oxygène, le mercure tomba de la même quantité en 1019, 1025 et 1024 secondes. Moyenne, $2022^s,7$.

$$\frac{1022,7}{254,5} = 4,018.$$

Le rapport de la durée pour ces gaz paraîtrait donc être de 1 à 4,018; or, en le calculant comme devant être en raison inverse des racines carrées des densités, on trouve qu'il serait de 1 à 4.

Un autre jour, avec une hauteur barométrique différente, on expérimenta 4 gaz successivement entre des repères quelque peu plus rapprochés, c'est-à-dire de 754 à 685 millimètres (de $29^p,7$ à 27 pouces).

La durée du passage fut trouvée :

	Moyenne.
Pour l'air, de 884 et 885 secondes.....	884^{s},5
Pour l'acide carbonique, de 1100 et 1106 secondes.	1103
Pour l'oxygène, de 936, 924 et 930 secondes...	930
Pour l'hydrogène, de 229, 235 et 235 secondes..	233

Ces résultats donnent les rapports suivants :

	Durée de passage d'un même volume de gaz au travers du graphite.
Oxygène.....	1
Air.....	0,9501
Acide carbonique.....	1,1860
Hydrogène.....	0,2505

Ces rapports se rapprochent tellement de ceux que présentent les racines carrées des densités ou les durées théoriques pour les mêmes gaz, à savoir, prenant 1 pour l'oxygène, ce qui donnerait 0,9507 pour l'air, 1,176 pour l'acide carbonique et 0,2502 pour l'hydrogène, qu'on peut admettre qu'ils démontrent l'existence d'une loi régulière. Ils excluent d'ailleurs toute hypothèse d'écoulement capillaire qui donnerait pour les mêmes gaz des nombres entièrement différents.

Le passage des gaz à travers le graphite parait être exclusivement dû à leur propre mouvement moléculaire et être tout à fait indépendant des conditions ordinaires d'écoulement. Il semble représenter l'expression la plus simple du mouvement moléculaire ou diffusif des gaz. Ce simple résultat doit être attribué à la finesse extraordinaire des pores du graphite qui paraissent être suffisamment réduits pour arrêter complétement tout écoulement capillaire.

La plaque de graphite est une sorte de tamis pneumatique qui retient les gaz en tant que cohésionnés et ne laisse passer que leurs molécules.

Il était intéressant d'étudier les résultats que fournirait

une matière moins compacte, telle que le stuc, en comparaison du graphite. On substitua donc à ce dernier un cylindre de stuc de 12 millimètres d'épaisseur que l'on fit traverser par le gaz à haute et à basse pression comme dans les expériences avec le graphite.

1. Sous une pression constante de 100 millimètres de mercure on laissa entrer le gaz jusqu'à 100 millimètres des divisions du diffusiomètre.

Pour l'air, la durée dans deux expériences fut une fois de 515 secondes, et l'autre fois de 515 secondes également.

Pour l'hydrogène, de 178 secondes les deux fois.

$$\frac{515}{178} = 2,894.$$

2. Sous une pression de 710 millimètres (28 pouces) en commençant et de 660 millimètres (26 pouces) à la fin, les durées furent, pour l'air, de 374 et de 375 secondes, moyenne $374^s, 5$; pour l'hydrogène, de 129 et de 130 secondes, moyenne $129^s, 5$.

$$\frac{374,5}{129,5} = 2,891.$$

Le cylindre de stuc employé avait été séché sur l'acide sulfurique sans le secours de la chaleur. On le soumit ensuite à une température de 60 degrés centigrades pendant vingt-quatre heures, pour voir si la porosité en serait altérée. Le rapport du temps de l'écoulement de l'hydrogène comparé à l'air devint alors de 1 à 2,788 à la pression la plus faible, et de 1 à 2,744 pour la plus élevée.

On remarquera que les nombres fournis par ces expériences avec le stuc s'écartent sensiblement du rapport théorique qui est pour l'hydrogène et l'air de 1 à 3,80. Ils se rapprocheraient plutôt du rapport d'écoulement qui pour les mêmes gaz est de 1 à 2,04. Dans une expérience rapportée par Bunsen, le rapport des temps que l'hydro-

gène et l'oxygène employèrent pour passer, sous une faible pression, au travers d'une plaque de stuc séchée par la chaleur, descendit de 1 à 2,73, le stuc étant alors, selon toute probabilité, moins dense que dans les expériences présentes.

Le phénomène du passage des gaz avec pression au travers du stuc paraît se relier jusqu'à un certain point à la diffusion moléculaire dans le vide telle que cela se passe avec le graphite, mais présente plus d'analogie avec l'écoulement capillaire des gaz entiers.

On essaya ensuite de placer sur le diffusiomètre un disque en biscuit de porcelaine blanche de $2^{mm},2$ d'épaisseur. Avec une pression constante de 100 millimètres le mercure descendit de 40 divisions dans des temps de 1210 secondes pour l'air et de 321 secondes pour l'hydrogène.

Air..... $\frac{1210}{321} = 3,769.$
Hydrogène.....

Dans une autre expérience il descendit de 736 à 685 millimètres (de 29 à 27 pouces) dans des temps de 685 et 684 secondes pour l'air, soit en moyenne 684,5, et pour l'hydrogène de 183, 183 et 184 secondes, moyenne 183,3.

Air..... $\frac{684,5}{183,3} = 3,734.$
Hydrogène.....

Il est évident que la texture du biscuit est plus compacte que celle du stuc, et les lois de l'écoulement capillaire paraissent moins influencer le passage du gaz.

En effet, nous voyons que le rapport expérimental se rapproche de près de 1 pour 100 du rapport théorique 1 à à 3,80. Ainsi le biscuit ne serait que peu inférieur au graphite pour ce genre d'études ; il est utile de le constater, car ce dernier n'est pas facile à se procurer, et, en outre, ne peut être façonné en tubes ou prendre des formes variées comme les argiles plastiques.

En dehors de cela la loi du passage des gaz à travers le graphite paraît être exactement proportionnelle à la pression. Ainsi nous avons augmenté la résistance en portant l'épaisseur du disque à 2 millimètres et, opérant sur l'air et l'hydrogène à des pressions constantes de 50 et de 100 millimètres, nous avons trouvé que le temps employé par ces gaz pour occuper 10 divisions du tube correspondant à 10 millimètres linéaires fut :

		Secondes.	Rapport.
Pour l'air, sous une pression de	100^{mm}.	1925	1
Pour l'air, sous une pression de	50	3880	2,015
Pour l'hydrogène, sous une pression de	100	497	1
Pour l'hydrogène, sous une pression de	50	1022	2,056

En diminuant la pression de moitié, le temps est doublé ou un peu plus. Il est probable qu'à des pressions plus hautes, la loi se manifesterait plus régulièrement.

Il est encore bon de constater les rapports réciproques entre les résultats donnés par les deux gaz dans les mêmes circonstances de pression et de température.

Sous une pression de 50 *millimètres.*

Baromètre, 760 millimètres. — Thermomètre centigrade, 12°,9.

Air..... $\frac{3880}{1022} = 3,796.$
Hydrogène.....

Sous une pression de 100 *millimètres.*

Baromètre, 760 millimètres. — Thermomètre centigrade, 12°,9.

Air..... $\frac{1925}{497} = 3,873.$
Hydrogène.....

L'expérience fut répétée sous une pression de 100 millimètres, le baromètre étant à 754 millimètres et le thermomètre à 10 degrés centigrades.

Air..... $\frac{1920}{498} = 3,855.$
Hydrogène.....

La vitesse du passage de l'hydrogène paraît être à celle de l'air dans le rapport habituel de 3,8 ;

$$\left(\frac{1}{\sqrt{0,06926}} = 3,7994\right) \text{(1)}.$$

En même temps que la première série des expériences ci-dessus, on essaya un mélange de 95 d'hydrogène et de 5 d'air, et on obtint des résultats tout à fait inattendus, qui firent beaucoup chercher. On sait qu'un tel mélange s'écoule en mince paroi avec une vitesse égale à la racine carrée de sa densité, c'est-à-dire à peu près la moyenne arithmétique des vitesses d'écoulement des deux gaz séparés, tandis que par un tube capillaire l'écoulement du mélange demande un temps considérablement plus long même que pour les gaz séparés. En effet, l'addition de 5 pour 100 d'air à l'hydrogène en ralentit l'écoulement capillaire à peu près autant que le ferait l'addition de 20 pour 100 en mince paroi (2).

Eh bien, le même mélange emploie $527^s,5$ à traverser le graphite alors que la moyenne arithmétique des temps nécessaires aux gaz séparément serait $562^s,1$.

Ainsi, non-seulement les gaz mélangés n'ont pas employé le même temps qu'en mince paroi ; non-seulement ils n'ont pas employé plus de temps que par un ajutage capillaire ; mais, chose singulière, la durée du passage a été considérablement plus courte que dans aucun de ces deux cas. Or, l'analyse a démontré une modification dans la composition du mélange gazeux après le passage. La proportion d'hydrogène était plus forte que dans le mélange primitif. Voilà pourquoi la vitesse a augmenté. Cette séparation ne peut être qu'une conséquence du mouvement, puisque celui-ci

---

(1) C'est probablement par erreur d'impression que le texte porte $\sqrt{0,6926}$.

(*Note du traducteur.*)

(2) *Mémoires philosophiques*, p. 628 (1846).

est purement moléculaire. Chacun des gaz est sollicité par sa propre force moléculaire qui, nous l'avons vu, donne à l'hydrogène le pouvoir de traverser le graphite, environ 3,8 fois plus rapidement que l'air.

Les vitesses de passage des différents gaz à travers une plaque de graphite présentent des rapports constants, que la pénétration se fasse dans le vide ou dans une autre atmosphère gazeuse ; mais il reste à savoir si ces vitesses ne sont pas modifiées en elles-mêmes, et si elles restent identiques pour chaque gaz dans ces deux circonstances. Pour éclaircir ce point, on expérimenta sur de l'air et de l'hydrogène à qui l'on fit traverser une même plaque de graphite, d'abord au-dessus du vide, et ensuite en présence l'un de l'autre. La plaque de graphite avait 1 millimètre d'épaisseur et 22 millimètres de diamètre.

Dans les premières circonstances, la colonne de mercure du diffusiomètre barométrique descendit de 762 à 685 millimètres (de 30 à 27 pouces) pour l'air, en 878 secondes, et pour l'hydrogène en 233 secondes.

$$\begin{array}{ll} \text{Air} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ \text{Hydrogène} \ldots\ldots\ldots & \end{array} \frac{878}{233} = 3,768.$$

En jaugeant le tube on trouve que le volume du gaz qui avait passé était de $8^{cc},85$. Donc il était entré dans le diffusiomètre $1^{cc},22$ de gaz hydrogène par 60 secondes (1 minute). Mais le phénomène avait eu lieu sous une pression de $723^{mm},5$ (moyenne de 762 à 685), alors que le baromètre extérieur marquait 765 millimètres. Il faut donc augmenter les résultats dans le rapport de 723,5 à 765 pour avoir l'action effective du vide parfait : on arrive ainsi au chiffre de $1^{cc},289$ par minute.

Lorsqu'ensuite on laissa l'écoulement de l'hydrogène se faire dans l'air, l'ascension (1) du mercure fut assez uni-

---

(1) *The rise.* Dans la première des deux expériences dont il est question,

forme pendant les cinq premières minutes, soit de $15^{mm},5$ pour les deux premières minutes, de 7 millimètres pour la troisième, de $7^{mm},5$ pour la quatrième, et de 7 millimètres pour la cinquième, ou 37 divisions dans les cinq minutes. Mais comme on peut admettre que pour 3,8 d'hydrogène sortis de l'appareil il a dû rentrer 1 d'air, la totalité de l'hydrogène perdu doit être de 37 divisions augmentées de $\frac{1}{3,8}$, c'est-à-dire de 10 divisions à peu près (1). Ainsi 47 divisions d'hydrogène auraient été diffusées en cinq minutes. Le jaugeage du tube donne $6^{cc},215$ pour le volume; c'est donc le cinquième de ce nombre, ou $1^{cc},243$, qui nous représentera le volume de l'hydrogène diffusé en une minute.

En somme, les quantités d'hydrogène qui traversent le graphite en une minute sont donc :

$1^{cc},289$ dans le vide,
et $1^{cc},243$ dans l'air.

Ces nombres indiquent que les vitesses de passage dans le vide, et de diffusion dans un gaz de nature différente, sont à peu près égales à travers un même diaphragme poreux. La vitesse de diffusion paraît être la plus faible à très-peu près; mais il en doit être ainsi, car nous lui avons attribué un coefficient évidemment trop bas : en effet, la vitesse

---

les courants successifs d'air et d'hydrogène étaient amenés au-dessus du graphite, tandis que le vide existait entre le graphite et le mercure. On pourrait croire au premier abord que dans le deuxième cas, et pour conserver l'analogie, on aurait simplement introduit de l'air atmosphérique sur le mercure en faisant circuler l'hydrogène par-dessus le graphite. Mais dans ce cas la colonne de mercure se serait *abaissée*, puisqu'il est établi que dans un même temps il passe 3,8 fois plus d'hydrogène que d'air à travers le graphite. Il est donc évident qu'on a introduit l'hydrogène au-dessus du mercure en ouvrant librement à l'atmosphère la partie supérieure de l'appareil.

(*Note du traducteur.*)

(1) Il est à regretter que l'on n'ait pas analysé l'atmosphère gazeuse qui surmontait le mercure après l'expérience, ce qui aurait pu confirmer pleinement l'hypothèse. (*Note du traducteur.*)

initiale, et même celle de la première minute, doit être supérieure à la moyenne des cinq premières minutes, moyenne que nous avons adoptée dans nos calculs; la vitesse de passage de l'hydrogène suit nécessairement une progression descendante, c'est-à-dire qu'elle diminue au fur et à mesure que l'air pénètre dans le diffusiomètre. Rigoureusement, on ne devrait comparer à la pénétration dans le vide, que la vitesse initiale, celle de la première seconde, si l'on pouvait la noter.

En définitive, il ne reste pas le plus léger doute que la pénétration d'un gaz dans le vide ou son expansion dans une atmosphère gazeuze au travers d'une plaque de graphite ne soit due à une même cause : le mouvement moléculaire de ce gaz. Les preuves de ce mouvement se manifestent d'ailleurs dans diverses circonstances. Dans l'*interdiffusion* nous avons deux gaz qui se meuvent simultanément au travers des pores en sens opposé, chacun d'eux obéissant à l'action de la force de mouvement qui lui est propre; lorsqu'au contraire il y a un gaz sur une face du graphite, et le vide sur l'autre face, nous n'avons plus qu'un seul gaz se mouvant dans une seule direction. On peut assimiler ce dernier cas au premier, en admettant que le vide représente une atmosphère infiniment rare. On pourrait alors, sans erreur, considérer les deux sortes de mouvements au point de vue de la *diffusion* gazeuse, en distinguant dans un cas la diffusion double (celle d'un gaz dans un autre), et, dans l'autre cas, la diffusion simple (celle d'un gaz dans le vide), et le mouvement moléculaire propre des gaz pourra être justement aussi envisagé comme représentant leur diffusibilité ou puissance diffusive.

La diffusibilité moléculaire des gaz leur est une propriété matérielle, fondamentale, qui en engendre beaucoup d'autres. On a dit que la loi de diffusibilité d'un gaz quelconque doit être rapportée à sa pesanteur spécifique, puisque l'on a observé que la vitesse de diffusion varie en

raison inverse de la racine carrée de la densité. Cela est vrai, mais cela ne veut pas dire que la diffusibilité soit déterminée ou *produite* par la densité. La cause physique du phénomène, c'est le mouvement moléculaire. La quantité de mouvement que possèdent les molécules détermine le volume que le gaz occupe, et c'est évidemment l'une des raisons, sinon la seule, de la pesanteur spécifique des gaz. S'il était possible d'augmenter, d'une manière permanente, le mouvement moléculaire d'un gaz, sa pesanteur spécifique serait modifiée, et il deviendrait plus léger. Ces observations peuvent s'appliquer aux poids atomiques qui se relient pour les gaz à leurs densités d'après la théorie des volumes égaux.

Diffusion d'un mélange gazeux dans le vide avec séparation partielle. — Atmolyse.

Oxygène et hydrogène. — Ces expériences furent faites à l'aide d'un diffusiomètre semblable à celui qui a été décrit (*fig.* 3, p. 114), armé d'une plaque en graphite de 1 millimètre d'épaisseur, par-dessus laquelle on fit arriver un courant du mélange gazeux pris dans un gazomètre; l'excès de gaz pouvait, comme d'habitude, s'échapper dans l'atmosphère au moyen d'un tube de sortie librement ouvert. Le mélange fut appelé au travers du graphite en soulevant le diffusiomètre au-dessus du mercure, de manière à obtenir un vide partiel dans la partie supérieure du tube. S'il existe quelque gaz dans cette chambre avant le commencement de l'expérience, il faut avoir soin qu'il soit de même nature que celui sur lequel on opère, afin que les deux parois du graphite soient en contact avec des atmosphères semblables. On maintient à une hauteur constante la colonne de mercure qui mesure la pression dans le diffusiomètre, en soulevant graduellement le tube au fur et à mesure que le gaz y pénètre et que le mercure descend. L'appareil est suspendu au plafond au moyen d'une corde

passant sur une poulie, et convenablement équilibré comme dans les premières expériences.

Le mélange sur lequel on opéra se composait d'oxygène et d'hydrogène à volumes à peu près égaux. On chercha d'abord l'influence des variations de pression sur la quantité de séparation produite. On va voir que la séparation s'effectue plus complétement à mesure que la pression ou que la force d'aspiration augmente.

Diffusion dans un vide imparfait.

(Barom., 0°,759. — Therm., 18°,3 C.)

	Oxygène.	Hydrogène.
Composition du mélange primitif pour 100 parties	49,3	50,7
Gaz diffusés à une pression de 100 millimètres	47,0	53,0
Gaz diffusés à une pression de 400 millimètres	37,5	62,5
Gaz diffusés à une pression de 673 millimètres (moyenne de 635 à 710)	26,4	73,6
Gaz diffusés à une pression de 747 millimètres (moyenne de 736 à 759)	22,8	77,2

Le dernier chiffre obtenu avec la plus grande pression (747 millimètres) nous donne la quantité d'oxygène réduite à 22,8 pour 100, et celle d'hydrogène portée à 77,2 pour 100 dans le mélange diffusé. Il y a donc là un fait de séparation considérable, et il en résulterait que les gaz opèrent leur passage au travers du graphite d'une façon tout à fait indépendante, chacun d'eux suivant la loi qui lui est propre.

Mais ce n'est que sous l'action d'un vide parfait que la séparation peut atteindre son maximum, et nous apprendre l'exacte différence du pouvoir diffusif spécial à chacun des gaz. On peut expliquer cela en considérant que si les deux parois du diaphragme sont baignées par le mélange primitif sous une même pression, les gaz ne sont pas en re-

pos; seulement la diffusion s'opère dans les deux sens de la même manière et avec la même rapidité que si les gaz étaient de nature différente ou à des pressions inégales. C'est une condition de la capacité de mouvement moléculaire des gaz (p. 126). Si maintenant on suppose que la pression diffère de 100 millimètres, que, par exemple, elle soit au-dessus du graphite de 759 millimètres, et de 659 millimètres au-dessous (ainsi que cela avait lieu dans la première expérience relatée au tableau ci-dessus), il n'y a alors que 100 volumes pour 759 du mélange qui se trouvent soumis à la séparation. Or, tandis que ces 100 volumes traversent le diaphragme, ils sont accompagnés par 659 volumes de mélange inaltéré; ces 659 volumes sont remplacés dans le même temps par une égale quantité du même mélange traversant le diaphragme de bas en haut, de sorte que cet échange réciproque n'intervient pas dans les modifications de volumes.

Ainsi, la quantité de séparation que l'on peut obtenir en faisant passer un gaz à travers un diaphragme poreux est proportionnelle à la pression, c'est-à-dire à la différence de tension du gaz des deux côtés du diaphragme.

Oxygène et azote. — La séparation des éléments de l'atmosphère par le nouveau procédé présente un intérêt particulier.

Dans l'expérience, qui fut conduite comme celles que nous avons décrites précédemment, l'air atmosphérique fut amené au-dessus d'une plaque de graphite de 2 millimètres d'épaisseur; ainsi qu'on pouvait s'y attendre, le mélange qui traversa le diaphragme contenait en excès l'élément le plus léger et le plus diffusible. L'analyse, par l'acide pyrogallique et la potasse d'après le procédé de Liebig, donna :

Oxygène.....	20
Azote.....	80

Il y avait donc eu une augmentation nette de 1 pour 100

dans la proportion d'azote, car l'analyse comparative de l'air ambiant exécutée au même instant et de la même manière donna :

Oxygène.....	21,03
Azote.....	78,97

On peut à bon droit conclure de cette dernière expérience que si de l'hydrogène pur placé dans le diffusiomètre est soumis à la diffusion dans l'atmosphère au travers d'une plaque poreuse, l'air qui rentrera dans le diffusiomètre doit être modifié dans sa composition.

L'expérience en fut faite et l'on interrompit l'opération avant qu'elle fût terminée. On trouva pour la composition de l'air entré :

Oxygène.....	19,77
Azote.....	80,23
	100,00

L'augmentation de la proportion d'azote est de 1,23 pour 100.

Tandis que l'azote augmente et que l'oxygène diminue dans l'air qui traverse le graphite, il doit se produire un effet symétrique dans l'air qui reste en arrière. Mais ce dernier résultat de l'atmolyse ne peut être vérifié sans modifier la manière d'opérer.

Dans le but d'obtenir un accroissement dans la proportion de l'oxygène, un certain volume d'air renfermé sous une cloche à mercure fut mis en communication au travers d'une plaque de graphite de 2 millimètres d'épaisseur avec un autre récipient où le vide était maintenu à l'aide d'une pompe à air; pendant toute la durée de l'expérience, le manomètre resta à 1 pouce seulement au-dessus de la hauteur barométrique.

La cloche contenant l'air soumis à l'atmolyse était faite d'un cylindre en verre ouvert aux deux extrémités, d'envi-

ron 400 millimètres de hauteur (15^{p},75). La partie supérieure était fermée d'une plaque épaisse de gutta-percha lutée avec soin. Cette plaque était traversée par un large tube de verre qui pénétrait d'environ 1 pouce dans la cloche et qui portait un disque en graphite d'un diamètre de 27 millimètres (1^{p}, 04) suffisant pour masquer complétement l'extrémité inférieure du tube sur laquelle il était assemblé. L'autre extrémité supérieure du même tube était munie d'un bouchon traversé d'un petit tuyau qui le mettait en communication avec une grande cloche placée sur le plateau de la pompe à air.

L'opération fut lente à cause de l'épaisseur inusitée du graphite. Il fallut trois heures pour voir passer la moitié du volume primitif de l'air contenu dans la cloche. L'air restant fut analysé dans plusieurs périodes successives correspondant aux moments où le volume se trouva réduit à la moitié, au quart, au huitième et au seizième.

Le volume réduit de moitié donna, d'après deux essais, 21,40 et 21,57 pour 100 d'oxygène, l'air ambiant ayant fourni par le même mode d'analyse 21 pour 100.

Le volume réduit à un quart donna 21,95 et 22,01 pour 100 d'oxygène; à un huitième, 22,54 pour 100; à un seizième, 23,02 pour 100. La proportion d'oxygène s'était donc accrue d'environ $\frac{1}{10}$ lors du dernier essai ou pour le maximum d'effet produit.

En comparant ces résultats, on voit que, par la réduction à la moitié de son volume, l'air s'enrichit d'environ $\frac{1}{2}$ pour 100 d'oxygène; que, lorsque la quantité d'air restant se réduit encore à la moitié de son volume, la proportion d'oxygène augmente encore de $\frac{1}{2}$ pour 100, et ainsi de suite, la quantité d'oxygène croissant suivant une progression arithmétique, à mesure que le volume d'air décroît suivant une progression géométrique dont la raison est 2.

RÉDUCTION D'UN VOLUME D'AIR.	OXYGÈNE POUR 100.	ACCROISSEMENT.
A 1 volume.	21	0
A 0,5 »	21,48	0,48
A 0,25 »	21,98	0,98
A 0,125 »	22,54	1,54
A 0,0625 »	23,02	2,02

Les densités de l'oxygène et de l'azote sont trop rapprochées pour qu'on puisse espérer pouvoir effectuer une séparation notable de ces deux gaz par cette méthode. En prenant 1 pour la densité de l'oxygène, celle de l'azote est 0,8785. Les racines carrées de ces nombres sont 1 et 0,9373 qui représentent le rapport inverse des vitesses de diffusion des deux gaz.

	Vitesse de diffusion.
Oxygène	1
Azote.....	1,0669

Ainsi, la vitesse de l'azote dépasse celle de l'oxygène d'environ 6,7 pour 100. Par conséquent, la diffusion du volume total ne pourrait augmenter la proportion d'oxygène, suivant la théorie, que de 6,7 pour 100. Dans les expériences telles que celles qui précèdent, on ne fait diffuser à chaque période que la moitié de l'air; aussi ne peut-on obtenir que la moitié du degré théorique de concentration. Nous sommes cependant arrivés à effectuer près des $\frac{3}{4}$ du degré théorique de séparation, malgré le désavantage évident résultant de l'état de repos de l'air dans l'appareil.

La méthode de séparation par diffusion rappelle les premières observations de Dœbereiner sur les fuites de l'hydrogène renfermé dans un vase fissuré placé sur l'eau; observations qui doivent toujours tenir leur place dans l'histoire de la science, comme point de départ de l'étude expérimentale de la diffusion gazeuse. Ce phénomène doit

être attribué à la double diffusion, l'air pénétrant dans la cloche par les fissures en même temps que l'hydrogène s'en échappe, bien que Dœbereiner l'ait considéré comme un fait de simple diffusion, c'est-à-dire du passage d'un gaz dans un seul sens (1).

On a éprouvé le pouvoir atmolytique de diverses plaques diffusantes autres que le graphite artificiel.

On a muni le diffusiomètre que nous avons décrit d'un disque de poterie rouge non vernissée de 4 millimètres d'épaisseur, fixé au tube avec un lut résineux. On amena de l'air sec sur la face supérieure, comme en opérant avec le graphite. Avec une colonne de mercure de 340 millimètres, qui descendit à 200, l'air entré dans l'appareil donna à l'analyse 79,45 pour 100 d'azote, au lieu de 79.

Avec une colonne de mercure maintenue à 508 millimètres, l'air entré contenait 79,72 d'azote, et avec une colonne de 761 millimètres (hauteur du baromètre) en commençant et qui descendit en sept minutes à 679 millimètres, l'air fournit 80,21 d'azote. La séparation est alors portée à un haut degré, puisqu'elle dépasse 1 pour 100, bien que le temps employé soit beaucoup plus court qu'avec le graphite. Le thermomètre marquait 19,5 degrés centigrades.

Avec un diffuseur de plâtre (stuc) de 10 millimètres d'épaisseur, la proportion d'azote fut également accrue, bien que d'une manière moins marquée qu'avec la poterie. L'air atmosphérique contenait 78,99 pour 100 d'azote, l'air entré dans le diffusiomètre donna les résultats suivants :

			Azote pour 100.
Air entré sur une colonne de	330 à 200^{mm}	de mercure	79,26
»	508^{mm}	»	79,32
»	761 à 685^{mm}	»	79,53
»	761 à 685	»	79,69

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1825.

La séparation est suffisamment indiquée, elle est même remarquable si l'on considère la texture comparativement lâche du disque de stuc. Dans les deux dernières expériences, le gaz avait mis environ une minute à entrer; cela paraît trop rapide et ne s'accorde pas avec l'accroissement de séparation si l'on compare les résultats avec ceux de l'expérience immédiatement précédente, dans laquelle la pression était moindre et la vitesse de passage proportionnellement moindre. Avec ces matières extrêmement poreuses, il y a toujours à craindre qu'il ne passe une grande quantité de gaz par voie d'écoulement capillaire qui ne donne lieu à aucune séparation.

On peut conclure que toutes les masses poreuses, même mal agrégées, ont un certain pouvoir de séparation sur les mélanges gazeux qui se meuvent à leur intérieur avec pression. L'air qui pénètre dans une chambre en filtrant à travers un mur de briques ou un enduit de plâtre peut ainsi devenir, dans une petite mesure, plus riche en azote que l'atmosphère extérieure.

Tube atmolyseur.

Si l'on veut appliquer la diffusion au travers d'un septum poreux comme méthode pratique d'analyse pour la séparation des gaz mélangés, il convient que l'opération puisse se faire plus rapidement et même d'une manière continue autant que possible. On obtient assez bien ces deux résultats par l'emploi d'un tube en terre cuite. On n'a rien trouvé de mieux pour cet usage que le tuyau d'une pipe à fumer hollandaise. On prend un de ces tuyaux de 2 pieds de longueur environ sur $2^{mm},5$ de diamètre intérieur; on le fixe à l'aide de deux bouchons percés dans l'axe d'un tube de verre ou de métal de quelques pouces plus court que le tuyau de pipe et d'un diamètre d'environ $1\frac{1}{2}$ pouce (*e*, *i*, *fig.* 8), comme dans la construction du condenseur de Liebig. Un autre petit tube *v* traverse l'un des bouchons et met l'espace

annulaire en communication avec le récipient d'une pompe à air. La surface des bouchons, ainsi que celle du tuyau de pipe dans les parties qui se trouvent en dehors du tube en verre, doivent être enduites d'un vernis résineux, afin de les rendre impénétrables à l'air. On produit et on maintient un vide convenable dans le grand tube à l'aide de la pompe à air, et l'on fait passer le mélange gazeux à l'intérieur du tube de terre. Une quantité plus ou moins grande de gaz traverse les parois du tuyau et est entraînée dans la pompe, tandis qu'une autre portion opère le trajet et s'échappe par l'extrémité du tuyau de pipe où on la recueille. Le courant gazeux diminue donc comme ferait une rivière courant sur un lit perméable. Les éléments les plus légers et les plus diffusifs du mélange sont entraînés dans la plus grande proportion au travers des parois, laissant les plus denses s'écouler, de plus en plus concentrés, par l'extrémité du tuyau. Plus le courant gazeux est lent, plus la proportion de gaz léger extrait est grande, et plus le gaz recueilli est lourd et concentré. La vitesse peut être réglée, soit en prenant le gaz dans un gazomètre, soit en le recevant sous une cloche, de façon à pouvoir maintenir constante la différence de pression qui produit l'écoulement.

Pour se rendre compte de l'influence de la vitesse d'écoulement dans le tube atmolyseur, on varia la pression de manière à faire passer une quantité d'air suffisante pour en recueillir un volume constant d'un demi-litre dans des temps variables. Le tube poreux qu'on employa dans ces expériences particulières n'était pas un tuyau de pipe, mais un tube de biscuit assez large, d'environ 431 millimètres (17 pouces) de long sur 19 millimètres ($0^p,75$) de diamètre intérieur. Les dimensions de ce tube nécessitaient qu'on le plaçât dans une position verticale en introduisant l'air par la partie supérieure, tandis qu'on le recueillait à la partie inférieure. La proportion d'oxygène pour un demi-litre d'air recueilli fut comme suit :

	OXYGÈNE POUR 100.		
	1re expérience.	2e expérience.	Moyenne.
Recueilli en 1 minute.....	21,00	"	"
» 13.....	22,33	22,25	22,29
» 75.....	22,77	23,02	22,89
» 120.....	23,25	23,22	23,23
» 304.....	23,54	23,51	23,53

Ainsi la proportion de l'oxygène dans l'air, après qu'il a traversé l'appareil, augmente en même temps que la vitesse du courant diminue. La quantité d'air aspirée par la pompe doit augmenter beaucoup lorsqu'on prolonge la durée de l'expérience. En somme, l'enrichissement de l'air en oxygène n'est pas considérable.

Les expériences qui précèdent ont été faites avec un tube poreux relativement large et d'une capacité considérable par rapport à la surface interne. On les a refaites en lui substituant un tuyau environ huit fois plus long, très-étroit et par conséquent d'une faible capacité intérieure. On l'avait formé de douze tuyaux de pipe ordinaires, de 10 pouces de long chacun et de $1^{mm},9$ de diamètre intérieur, réunis à l'aide de bagues en caoutchouc vulcanisé. Grâce à ces joints flexibles, les tubes furent pliés et placés dans un cylindre en verre disposé pour qu'on puisse y faire le vide. L'air était appelé dans l'atmolyseur sous une pression de plusieurs pouces d'eau. L'appareil a paru donner son maximum d'effet utile lorsque la quantité d'air recueilli à la sortie du tube se monte à environ un quart de litre par heure. 268 centimètres cubes d'air qu'on fit passer en une heure contenaient 24,37 pour 100 d'oxygène. On ralentit ensuite le courant, de manière à ne recueillir que 108 centimètres cubes en une heure, mais il n'y eut qu'une faible augmenta-

tion dans l'enrichissement en oxygène. Cependant le résultat est intéressant à noter, comme fournissant le plus haut degré de concentration en oxygène qu'on ait encore obtenu avec un instrument de ce genre. L'air recueilli contenait :

Oxygène....	24,52
Azote.....	75,48
	100,00

L'augmentation d'oxygène est de 35 pour 100, c'est-à-dire 16,7 sur 100 de l'oxygène existant primitivement dans l'air.

En employant le tuyau de pipe unique de 24 pouces de long, que nous avons décrit d'abord, l'oxygène de l'air atmosphérique augmenta de 2 pour 100 pour un écoulement d'un litre par heure. Sur 450 centimètres cubes d'air recueillis dans le même temps, on trouva la composition de :

Oxygène.....	23,12
Azote.....	76,88
	100,00

Près de 9 litres traversèrent le vide dans le même espace de temps.

La séparation des éléments de l'atmosphère est une preuve importante des propriétés de l'atmolyseur, eu égard à la faible différence que présentent les densités de ces gaz. Mais lorsqu'il y a un grand écart dans les densités, la séparation peut s'opérer à un point considérable.

On a fait plusieurs expériences sur un mélange à volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène traversant l'atmolyseur unique de 24 pouces.

1. Pour $0^{lit},45$ recueillis, $7^{lit},5$ furent admis ; la composition du mélange fut déterminée comme il suit :

	Oxygène.		Hydrogène.
Avant de traverser l'appareil.....	50	+	50
Après la sortie.....	92,78	+	7,22

2. Dans une autre expérience, pour recueillir $0^{lit},45$ on introduisit 14 litres dans une période de deux heures. Le résultat fut :

	Oxygène.	Hydrogène.
Avant de traverser l'appareil. ...	50	+ 50
Après la sortie.....	95	+ 5

Ici la proportion d'hydrogène est réduite de 50 à 5 pour 100.

3. Un mélange détonant composé de 1 volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène fut soumis à l'expérience. On recueillit $0^{lit},45$ sur 9 litres introduits dans l'appareil en une heure. L'analyse donna :

	Oxygène.	Hydrogène.
Avant de traverser l'appareil.....	33,33	+ 66,66
Après la sortie.....	90,7	+ 9,3

Ce dernier résultat a cela de remarquable que le mélange cesse d'être explosible après avoir traversé le tube poreux, et qu'une bougie allumée y brûle comme dans l'oxygène pur. Le mélange d'oxygène et d'hydrogène n'est pas détonant tant que la proportion d'hydrogène ne s'élève pas à 11 pour 100.

Pour vérifier l'analogie de la diffusion sur le vide avec la diffusion dans l'air, on enleva complétement le tube enveloppe, et le tube poreux resta exposé directement à l'air libre. On le fit traverser par un mélange d'oxygène et d'hygène à volumes égaux avec la même vitesse que dans l'expérience n° 1. Le gaz atmolysé et recueilli se trouva composé comme suit :

Oxygène.....	51,75
Hydrogène.....	5,47
Azote.....	42,78
	100,00

composition qui peut se représenter par :

Oxygène.....	40,38
Hydrogène.	5,47
Air.....	54,15
	100,00

Il y a donc eu une concentration d'oxygène presque équivalente à celle qu'on avait observée dans l'expérience n° 1; mais le gaz recueilli se trouve ici mélangé avec de l'air qui a pénétré dans le tube par diffusion. Ainsi l'air ambiant a rempli dans ce dernier cas les mêmes fonctions que la pompe à air dans les premières opérations.

Interdiffusion des gaz.—Double diffusion.

M. le professeur Bunsen a perfectionné le diffusiomètre en y adaptant un système de levier pour élever ou abaisser la cloche sur la cuve à mercure; mais la masse de stuc qui sert de plaque poreuse dans son appareil paraît être trop volumineuse; elle doit être desséchée à l'aide de la chaleur, et devient susceptible de se détacher des parois du tube de verre. Du reste, l'illustre physicien n'insiste pas sur le résultat 3,4 obtenu pour l'hydrogène, et qui est si éloigné du coefficient théorique. Il est d'ailleurs curieux que les nombres fournis par mes anciennes expériences sont plutôt en dessus qu'en dessous de la théorie pour l'hydrogène :

$$\frac{1}{\sqrt{0,06926}} = 3,7994.$$

Les cavités qui existent dans le stuc employé comme plaque poreuse représentent environ un quart de sa masse totale et affectent sensiblement les résultats, suivant qu'elles se trouvent ou non placées à l'intérieur de l'appareil. Au commencement de l'opération, ces cavités se remplissent d'hydrogène aussi bien que le tube, et les nombres obtenus avec une plaque de stuc de 12 millimètres d'épaisseur, sé-

chée sans le secours de la chaleur, ont été 3,783, 3,8 et 3,739, en ajoutant le volume calculé des cavités aux volumes d'air et d'hydrogène diffusés; ces nombres deviennent 3,931, 3,949 et 3,883 si l'on néglige cette correction. La plaque de graphite, au contraire, étant très-mince, et le volume de ses pores trop petit pour avoir aucune influence de cette sorte, les résultats qu'elle fournit ne donnent pas lieu aux mêmes incertitudes. Avec une plaque de graphite de 2 millimètres d'épaisseur, on trouva, pour la diffusion de l'hydrogène dans l'air, 3,876 au lieu de 3,8, et 4,124 au lieu de 4 pour celle de l'hydrogène dans l'oxygène. Avec une plaque de 1 millimètre, on obtint 3,993 pour l'hydrogène, l'air étant 1. Enfin, avec une plaque de $0^{mm},5$, le rapport de l'hydrogène à l'air devint 3,984, 4,068 et 4,067. Les résultats se sont de même considérablement écartés des nombres théoriques lorsqu'on a fait diffuser l'hydrogène dans l'oxygène et dans l'acide carbonique. Toutes ces expériences furent faites avec des gaz secs et sur le mercure. Il en résulterait que les nombres se rapprocheraient davantage de la théorie lorsque le graphite est épais et que, par conséquent, la diffusion se fait lentement. Il est possible, en effet, lorsque la diffusion est rapide, comme cela a lieu avec les plaques minces, qu'il se forme dans les pores du graphite, et dans le sens de l'hydrogène, une sorte de courant qui entraîne à l'état cohésionné un peu de l'air ou du gaz le plus lourd, quel qu'il soit. Je ne puis, du reste, expliquer autrement le léger accroissement que semble toujours prendre la diffusion des gaz les plus légers et les plus rapides au travers d'un diaphragme mince.

Interdiffusion des gaz sans interposition de diaphragme.

Le diffusiomètre démontre bien les rapports des vitesses avec lesquelles différents gaz se diffusent; mais l'instrument, tel que nous l'avons décrit, ne peut servir à déterminer la vitesse absolue du mouvement moléculaire : il faut

pour cela faire diffuser le gaz dans l'air par une communication tout à fait ouverte.

Dans des essais récents, on mit un gaz lourd, tel que l'acide carbonique, à même de s'élever par diffusion dans une colonne cylindrique d'air à peu près de la même manière que les dissolutions salines s'élevaient dans une colonne d'eau, dans mes dernières expériences sur la diffusion des liquides. Cette méthode de diffusion gazeuse paraît admettre une grande précision et mérite d'être employée pour poursuivre ces études. On fit une série d'essais avec un cylindre en verre de $0^m,57$ ($22^p,44$) de hauteur, dont la partie inférieure avait été remplie d'acide carbonique jusqu'à $\frac{1}{10}$ de la hauteur, les autres $\frac{9}{10}$ étant occupés par de l'air, le thermomètre à 16 degrés centigrades. Après un certain nombre de minutes, on enleva le $\frac{1}{10}$ supérieur de l'atmosphère gazeuse renfermée dans le vase, et l'on dosa l'acide carbonique contenu. Pour arriver jusqu'au sommet du vase, l'acide carbonique a dû s'élever, c'est-à-dire se diffuser à travers l'air jusqu'à une distance de $0^m,513$ ou un peu plus que $\frac{1}{2}$ mètre. Après un espace de cinq minutes, la quantité d'acide carbonique trouvée pour deux essais se montait à 0,40 et 0,32 pour 100. En sept minutes on en trouva 1,02 et 0,90, moyenne 0,96 pour 100. L'effet de la diffusion est là parfaitement sensible, et l'on peut dire qu'environ 1 pour 100 d'acide carbonique se diffuse à $\frac{1}{2}$ mètre en sept minutes.

Une partie de l'acide carbonique a donc parcouru, par le fait de la diffusion, une distance moyenne de $0^m,073$ par minute. Ajoutons que de l'hydrogène se diffusa de haut en bas dans de l'air contenu dans le même appareil à raison de $0^m,350$ par minute, soit environ cinq fois aussi vite que l'acide carbonique s'élève. On avait soigneusement enveloppé le cylindre de coton de laine pour empêcher qu'il ne se formât des courants dans la colonne d'air; mais on trouva ensuite que cette précaution n'était pas nécessaire, car on

obtint par la suite des résultats identiques sans l'avoir employée. Pour bien faire voir la régularité des résultats, je compléterai cet exposé en donnant la proportion d'acide carbonique trouvée dans la couche supérieure de l'appareil après différentes périodes de temps.

	ACIDE CARBONIQUE POUR 100.		
	1re expérience.	2e expérience.	Moyenne.
Après 5 minutes.....	0,40	0,32	0,36
» 7.....	1,02	0,90	0,96
» 10.....	1,47	1,56	1,51
» 15.....	1,70	1,68	1,69
» 20.....	2,41	2,69	2,55
» 40.....	5,60	5,15	5,37
» 80.....	8,68	8,82	8,75

En quatre-vingts minutes, la proportion d'acide carbonique s'est élevée à 8,75 pour 100, la proportion de 10 pour 100 étant celle qui indiquerait la diffusion complète.

Ce même mouvement virtuel doit se produire dans l'atmosphère, et même avec une vitesse plus grande, dans la proportion de 1 à 1,176, rapport de la loi de diffusion de l'acide carbonique et de celle de l'air. C'est un fait certainement remarquable que, dans un air parfaitement tranquille, les molécules changent cependant de place et se meuvent en tous sens, jusqu'à $\frac{1}{2}$ mètre dans l'espace de cinq à six minutes. Les molécules d'hydrogène se déplacent de $\frac{1}{3}$ de mètre en une seule minute. Ce mouvement des molécules doit être un agent très-puissant pour la répartition de la chaleur dans la masse d'un gaz. Cela pourrait expliquer la haute conductibilité calorique observée dans l'hydrogène, le plus diffusible des gaz.

RECHERCHES SUR LA DILATATION ET LA DOUBLE RÉFRACTION DU CRISTAL DE ROCHE ÉCHAUFFÉ;

PAR M. H. FIZEAU.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 23 mai 1864.

Dans un précédent travail, lu à l'Académie le 23 juin 1862, et inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVI, j'ai cherché à déterminer les changements qui se produisent dans les propriétés réfringentes du verre et de plusieurs autres corps solides, lorsqu'on modifie leur température. Plusieurs variétés de verre et de cristal, le spath fluor, le spath d'Islande, ont été étudiées dans ce premier travail, dont je dois seulement ici rappeler les principaux résultats.

L'indice de réfraction du verre varie peu lorsqu'on élève sa température, mais il subit cependant pour certains verres un accroissement sensible. Pour le cristal ordinaire, l'indice de réfraction augmente d'une manière très-marquée, et cettea ugmentation est plus grande encore avec le cristal pesant, plus riche en oxyde de plomb que le cristal ordinaire. Une substance minérale remarquable par la beauté et la limpidité de ses cristaux, appartenant au système cubique, le spath fluor, a présenté un phénomène inverse, c'est-à-dire un affaiblissement relativement considérable dans sa propriété réfringente sous l'influence de la chaleur. Enfin, avec les cristaux rhomboédriques de spath d'Islande, si célèbres par l'intensité de leur double réfraction et par la singularité de leur mode de dilatation, on a trouvé que l'élévation de la température donnait lieu à une augmentation rapide de l'indice de réfraction du rayon extraordinaire, accompagnée d'une augmentation presque insensible pour le rayon ordinaire.

Les conséquences importantes que l'on peut espérer dé-

duire de cet ordre de phénomènes, pour la connaissance de la structure des corps et la théorie de la lumière, faisaient désirer que ce genre d'étude pût être étendu à de nouvelles substances, différentes des précédentes. Parmi celles qui présentaient le plus d'intérêt, il faut citer en première ligne la silice cristallisée, quartz, ou cristal de roche, une des substances les plus remarquables que nous offre la nature, tant par la limpidité extraordinaire de ses cristaux, leur volume, la régularité et la beauté de leurs formes, que par la pureté de leur composition chimique et l'invariabilité de leurs principales propriétés physiques, ensemble de circonstances qui permettait d'espérer des observations plus précises et des mesures numériques mieux définies.

On a donc cherché, par les expériences qui font le sujet du présent Mémoire, à étudier le cristal de roche au moyen de la méthode d'observation décrite dans le travail déjà cité, de manière à déterminer la nature et l'intensité des modifications que subit la lumière en traversant cette substance diversement échauffée. Avant de rapporter les résultats obtenus, il ne sera pas inutile de rappeler brièvement en quoi consiste cette méthode.

La substance à étudier doit être taillée de manière à présenter deux surfaces sensiblement planes et parallèles entre elles, l'épaisseur entre ces deux surfaces pouvant varier de 1 à 10 millimètres environ. Un faisceau de lumière simple, venant à tomber sur la lame perpendiculairement à ses faces, donne naissance à deux rayons réfléchis qui interfèrent entre eux en produisant des franges ou anneaux de la même nature que les anneaux des lames minces décrits par Newton; seulement, ici, en raison de la distance qui sépare les deux surfaces, les anneaux sont d'un ordre très-élevé, puisqu'ils peuvent être du 20000e, du 30000e et même du 50000e ordre, suivant l'épaisseur de la lame.

Or ces franges étant produites et leur situation bien déterminée par rapport à des points de repère fixes imprimés sur la première surface, si l'on vient à échauffer ou à re-

froidir la lame, les franges se déplacent aussitôt, et l'on peut compter très-exactement le nombre de franges et de fractions de franges déplacées sous l'influence d'un changement de température déterminé. De ce nombre de franges déplacées, et du nombre de degrés dont la température a varié, on conclut aisément le changement que l'indice de réfraction de la substance a éprouvé, mais à la condition de connaître la longueur d'ondulation de la lumière employée, l'indice de réfraction de la substance, et enfin son coefficient de dilatation.

De ces diverses quantités, celle dont la connaissance est généralement la plus incertaine est le coefficient de dilatation. Pour le cristal de roche en particulier, son mode de dilatation était à peu près inconnu. On avait bien quelques observations qui avaient montré que la dilatation était plus grande dans les directions normales que dans la direction parallèle à l'axe du cristal; on avait encore quelques mesures peu concordantes sur sa dilatation cubique; mais tous ces résultats ne fournissaient que des données incertaines et tout à fait insuffisantes pour permettre de calculer les variations des indices de réfraction.

Il a donc paru nécessaire de commencer cette étude par des observations spéciales propres à faire connaître avec précision la manière dont le cristal de roche se dilate sous l'influence de la chaleur. Cette détermination étant faite, on a procédé, comme dans les précédentes recherches, à la mesure des déplacements des franges produites par réflexion sur les lames à faces parallèles diversement échauffées; et l'on a pu calculer enfin avec sûreté le changement que subit l'indice de réfraction sous l'influence de la chaleur, tant pour le rayon ordinaire que pour le rayon extraordinaire, et, par suite, le coefficient du changement de vitesse de ces deux rayons.

Procédé employé pour déterminer le mode de dilatation du cristal de roche.

Pour mesurer la dilatation du cristal de roche, on a eu recours à un procédé particulier, différent de ceux qui sont employés généralement pour mesurer les dilatations des corps solides. La méthode est basée sur un système d'observations optiques tout à fait analogues à celles dont il a été question précédemment; elle paraît surtout offrir l'avantage de s'appliquer aisément à des corps de petites dimensions, comme le sont généralement ceux que l'on a à considérer dans ces recherches. En voici les principes :

On sait que dans le phénomène des anneaux de Newton, les alternatives d'éclat et d'obscurité qui constituent le phénomène, avec la lumière simple, sont dues à de très-petites différences dans les distances qui séparent les deux surfaces réfléchissantes en leurs différents points. Ainsi, pour passer d'un anneau noir à l'anneau brillant le plus voisin, il suffit que la distance qui sépare les deux surfaces de verre ait varié d'une longueur égale à $\frac{1}{4}$ de la longueur d'onde de la lumière. Pour la lumière jaune de la soude, dont la longueur d'onde est $0^{mm},0005888$, la variation de distance entre les surfaces ne dépasse pas $\frac{1^{mm}}{6793,5}$. Mais on peut, en général, observer aisément la cinquième partie de l'espace compris entre l'anneau brillant et l'anneau noir, ou, en d'autres termes, la dixième partie de l'espace compris entre deux anneaux noirs, ce qui correspond à une variation de distance, entre les deux surfaces, cinq fois plus faible encore, ou seulement de $\frac{1^{mm}}{33967}$.

Il résulte de là, que si, par un moyen quelconque, on fait varier par degrés insensibles l'écartement des deux surfaces, les anneaux se déplaceront à la surface du verre, et que, par un même point tracé sur cette surface, on verra

passer ou un anneau entier, ou $\frac{1}{2}$ anneau, ou $\frac{1}{10}$ d'anneau, suivant que l'écartement des deux surfaces aura varié de $\frac{1^{mm}}{3397}$, ou de $\frac{1^{mm}}{6793}$, ou seulement de $\frac{1^{mm}}{33967}$.

Il est donc certain que l'observation de ces anneaux ou franges d'interférence donne le moyen d'apprécier des changements de longueur si faibles, qu'ils seraient insensibles aux moyens de mesure ordinaires. L'application de ce principe à l'étude des dilatations se présente d'elle-même à l'esprit, lorsqu'il s'agit surtout de corps de dimensions trop petites pour que leurs allongements puissent se mesurer par les procédés en usage. Ainsi, pour citer un exemple, une lame de cristal de roche de 5 millimètres d'épaisseur, et dont les faces seraient parallèles à l'axe du cristal, étant chauffée de 10 à 50 degrés, éprouvera, dans la direction normale à ses faces, un allongement de $\frac{1^{mm}}{370}$ seulement, quantité qui pourrait encore être manifestée par un déplacement de 9^{f}, 18, c'est-à-dire de plus de neuf franges entières.

On voit donc qu'un rayon de lumière avec ses séries d'ondulations d'une ténuité extrême, mais parfaitement régulières, peut être considéré, en quelque sorte, comme un micromètre naturel de la plus grande perfection, et particulièrement propre à déterminer des longueurs extrêmement petites qui échapperaient à tout autre moyen de mesure. Cependant, deux conditions sont évidemment nécessaires pour légitimer une application de cette nature ; c'est d'abord la connaissance très-exacte de la longueur d'onde de la lumière employée, et, en second lieu, la certitude que les ondulations successives se suivent à des distances toujours rigoureusement égales, ou, en d'autres termes, que la longueur d'onde d'un rayon simple est une longueur bien fixe, et toujours identique à elle-même, quelque variées que soient les circonstances où la lumière se produit. Et, d'abord, quant à la mesure des longueurs d'onde en milli-

mètres, on sait qu'elles ont été calculées par M. Babinet, d'après les mesures prises par Fraunhofer sur les spectres des réseaux ; elles sont considérées comme une des données physiques déterminées avec le plus de précision (1) Quant à la fixité de la longueur d'onde d'un rayon déterminé, j'ai rapporté, dans le travail déjà cité, des expériences qui démontrent, au moins pour la lumière jaune du rayon D donnée par les composés du sodium, que la fixité de la longueur d'onde est pour ainsi dire absolue, puisqu'elle n'a pas varié certainement d'un millionième de sa valeur, bien que les circonstances où la lumière prenait naissance eussent été à dessein changées et modifiées autant qu'il a été possible (2).

---

(1) Les observations de M. Delezenne, de M. Babinet, de M. Esselbach, et tout récemment de M. Mascart, montrent en particulier que la longueur d'onde de la lumière D, déduite des mesures de Fraünhofer, peut être considérée comme très-exacte.

(2) On pourrait sans doute employer dans ce genre d'observations d'autres rayons simples donnés par les flammes renfermant certains corps en vapeurs : tel est par exemple le rayon rouge de la lithine ou le rayon vert du thallium, lesquels ne présenteraient pas le caractère particulier au rayon jaune de la soude, d'être formé de deux rayons presque égaux en intensité et tellement semblables l'un à l'autre, que leurs longueurs d'ondulation ne diffèrent que de $\frac{1}{983}$, circonstance, qui pour certains intervalles de différence de marche, trouble le phénomène des interférences. Mais un avantage très-grand de la lumière jaune D est son intensité et la facilité de sa production dans des conditions de pureté parfaite, tandis que pour les rayons moins intenses dus à d'autres substances, moins universellement répandues que les composés du sodium, il est très-difficile de les obtenir purs et dépouillés de cette lumière jaune qui se trouve presque toujours prédominante. La longueur d'onde donnée ci-dessus pour la lumière jaune D doit être considérée comme la longueur moyenne entre les deux rayons élémentaires de cette lumière. C'est cette longueur moyenne qui intervient toujours dans les divers phénomènes de franges ou d'anneaux. Il y a enfin une remarque à faire pour expliquer l'invariabilité de cette longueur moyenne, alors même que la lumière jaune devient moins pure, par suite d'une augmentation de la quantité de sel marin en vapeur. Dans ce cas, en effet, c'est-à-dire lorsqu'on augmente peu à peu la quantité de sel marin dans la flamme, les franges à grande différence de marche se troublent et s'effacent peu à peu, mais sans subir de déplacement; ce qui prouve que la longueur d'onde

Pour appliquer le principe qui vient d'être indiqué à la mesure des dilatations des corps solides, on a adopté la disposition suivante qui a paru remplir le mieux le but que l'on se proposait. On a fait construire une sorte de petit trépied en acier, formé d'un disque de ce métal d'environ $\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur sur 4 centimètres de diamètre, supporté par trois vis du même métal, de longueurs égales, d'un pas très-fin ($\frac{1}{4}$ de millimètre), et dont les tiges traversent le disque en trois points équidistants situés près de sa circonférence. Les extrémités supérieures de ces vis, terminées en pointes mousses, dépassent la face supérieure du disque d'un certain nombre de millimètres variable à volonté; enfin, sur ces trois pointes, on pose un disque de verre dont la face inférieure peut aisément être amenée à être parallèle à la face supérieure et bien polie du disque d'acier situé au-dessous d'elle. Les têtes des trois vis, placées près de leurs extrémités inférieures et au-dessous du disque, portent des divisions qui permettent de les faire mouvoir de quantités connues. La hauteur totale de ce petit appareil ne dépasse pas 5 centimètres; il peut aisément être placé au centre de l'étuve en cuivre décrite dans le Mémoire déjà cité, de manière à être échauffé à des températures stationnaires et bien connues.

Lorsqu'on veut mesurer la dilatation d'un corps, il faut en faire tailler un fragment d'environ 5 ou 10 millimètres

---

moyenne de tous les rayons, qui s'ajoutent peu à peu aux deux rayons primitifs, est sensiblement invariable. Cette circonstance singulière s'explique parfaitement, lorsqu'on observe par l'analyse prismatique l'apparence de ces rayons; en effet, à mesure que la flamme devient de plus en plus chargée de vapeurs de sel marin, les deux rayons jaunes élémentaires, d'abord parfaitement nets et simples, se troublent et s'étendent peu à peu par l'apparition de rayons très-voisins qui se montrent en quantités sensiblement égales à droite et à gauche de chacun d'eux, en sorte que les deux centres de ces groupes coïncident toujours avec les deux rayons simples primitifs; d'où il est naturel de conclure que les longueurs d'onde moyennes de ces deux groupes doivent coïncider aussi avec les longueurs d'onde de ces deux rayons, conformément à l'observation en question.

d'épaisseur, terminé par deux faces sensiblement planes et parallèles, le placer sur le disque d'acier, et par le mouvement des vis amener le plan de verre à être presque en contact avec la face supérieure du fragment, mais cependant séparé d'elle par un très-petit intervalle ($0^{mm},02$ environ), afin d'être bien assuré que le corps se dilate librement sans toucher le disque de verre. De plus, si le corps est bien transparent, sa face inférieure doit être dépolie, noircie ou revêtue d'une feuille d'or battu, afin que la lumière réfléchie sur cette face et sur le disque d'acier lui-même ne se mêle pas à celle que l'on doit observer. On a, en outre, pris la précaution de faire tracer à l'eau-forte, sur le disque d'acier, deux systèmes rectangulaires de lignes parallèles très-fines espacées de 1 millimètre, afin de faciliter l'expulsion de l'air interposé entre le corps et la surface d'acier.

Les choses étant ainsi disposées, si l'on vient à faire tomber normalement sur le disque de verre un faisceau de rayons jaunes empruntés à la lampe à sel marin, on observera, par réflexion, de beaux anneaux ou franges dus à l'interférence de la lumière réfléchie par la face inférieure du disque de verre avec la lumière réfléchie par la face supérieure du corps; ces surfaces étant presque toujours accidentellement un peu convexes, on a généralement des franges circulaires ou anneaux plus ou moins réguliers. Le disque de verre porte un certain nombre de petits points noirs, servant de repères, afin de déterminer la valeur du déplacement des franges. Je ne décrirai pas avec plus de détails la disposition optique propre à observer ces phénomènes; elle est absolument la même que celle qui a été décrite dans le travail déjà cité, à l'exception d'un prisme à réflexion totale qui se trouve dans l'étuve au-dessus du trépied en acier, afin de renvoyer la lumière dans une position horizontale. La disposition des thermomètres destinés à mesurer les températures est également la même.

Je suppose donc le petit appareil placé dans l'étuve et éclairé par la lumière jaune. La température étant bien stationnaire, l'observateur pourra relever la situation des franges par rapport à plusieurs points de repère, dix par exemple, en estimant les dixièmes de franges pour chaque point de repère. Si l'on vient à chauffer l'étuve peu à peu, les franges se déplaceront par rapport aux repères, en s'éloignant par exemple du centre des anneaux, ce qui suppose une diminution dans la différence de marche des rayons interférents ou un rapprochement entre les deux surfaces. Alors l'observateur comptera avec soin le nombre de franges entières ainsi déplacées, et lorsque la température donnée par les thermomètres sera encore devenue parfaitement stationnaire, il relèvera de nouveau la situation des franges par rapport aux points de repère. Ceux-ci, étant supposés au nombre de dix, fourniront dix déterminations de la valeur du déplacement des franges correspondant au nombre de degrés compris entre les deux températures extrêmes.

Tel est le système d'observations dont il s'agit de déduire le coefficient de dilatation de la substance. Si l'acier ne se dilatait pas par la chaleur, on voit que tout l'effet observé serait dû à la dilatation de la substance qui, en augmentant d'épaisseur, aurait diminué d'autant le petit intervalle dans lequel se produisent les franges (1). Mais il n'en

---

(1) Cette circonstance n'est pas seulement hypothétique; il est possible de la réaliser en substituant aux trois vis d'acier qui soutiennent le plan de verre supérieur trois petits supports de mêmes dimensions, et d'une substance telle, que leur longueur ne varie pas par les changements de température. Les cristaux de spath d'Islande, taillés suivant une certaine direction que je vais indiquer, possèdent précisément cette propriété de conserver la même longueur quelle que soit la température à laquelle ils sont soumis. Lorsque Mitscherlich fit connaître les singulières propriétés de ces cristaux qui, par la chaleur, se dilatent comme tous les autres corps dans la direction parallèle à l'axe, tandis qu'ils se contractent dans la direction normale à l'axe, on put conclure de là qu'il doit exister une direction intermédiaire

est pas ainsi, et l'acier se dilatant, les trois vis qui supportent le plan de verre augmentent de longueur, et, par un effet opposé au précédent, agrandissent l'intervalle dans lequel les franges prennent naissance.

Le phénomène que l'on observe est donc dû en réalité à la différence des deux dilatations : celle de la substance et celle de l'acier; en sorte qu'en appelant α le coefficient de dilatation de la substance, α' celui de l'acier, et α'' le coefficient de dilatation apparente, on a la relation

$$\alpha'' = \alpha - \alpha';$$

d'où il résulte que si la substance considérée se dilate plus ou moins que l'acier, la dilatation apparente sera positive ou négative : ce qu'il est aisé de reconnaître par le sens du déplacement des franges, suivant qu'elles s'éloignent ou se rapprochent du centre des anneaux.

---

entre les deux précédentes et pour laquelle il n'y a pas de dilatation. En effet, en appelant α le coefficient de dilatation parallèlement à l'axe, α' le coefficient de contraction dans la direction normale à l'axe, on trouve, pour exprimer la valeur δ du changement de longueur, suivant une direction quelconque faisant un angle θ avec la direction normale à l'axe, la formule suivante :

$$\delta = \alpha \sin^2 \theta - \alpha' \cos^2 \theta.$$

Pour avoir la direction sans dilatation, il faut supposer dans cette expression $\delta = 0$, d'où l'on déduit

$$\tang^2 \theta = \frac{\alpha'}{\alpha}.$$

En admettant pour le rapport $\frac{\alpha'}{\alpha}$ la valeur $\frac{1}{5,03}$ qui résulte des observations faites jusqu'ici sur la dilatation du spath d'Islande, on trouve :

$$\theta = 24^\circ 1' 50''.$$

Des cristaux de spath d'Islande, taillés de manière que leur longueur fasse avec la normale à l'axe du cristal l'angle ci-dessus, ne présentent en effet aucune dilatation sensible. Mais la difficulté d'obtenir cette direction avec une exactitude suffisante, et surtout l'inconvénient de ne pouvoir travailler cette substance sous la forme de vis très-fines, dont les mouvements gradués facilitent la production des franges, ont fait renoncer à utiliser cette curieuse propriété du spath d'Islande pour les recherches dont il s'agit ici.

On voit donc que la dilatation de l'acier joue un rôle important dans ces déterminations, et que la valeur numérique doit en être connue avec toute la précision possible. Cette dilatation, il est vrai, a été plusieurs fois déterminée par d'habiles observateurs, mais il résulte des nombres qu'ils ont obtenus que les aciers de diverses origines ne se dilatent pas également, les différences pouvant s'élever à plus de $\frac{1}{10}$ de la valeur du coefficient. De plus, tous les observateurs ont donné la valeur moyenne de ce coefficient entre 0 et 100 degrés, et l'on sait que les dilatations étant généralement variables et croissantes avec les températures, il était nécessaire, pour obtenir une plus grande exactitude, de connaître les valeurs diverses de ce coefficient pour divers intervalles de température. Aussi a-t-on cherché à échapper à ces causes d'incertitude en déterminant directement, par un procédé semblable au précédent, la dilatation de l'acier sur l'appareil lui-même, et dans des conditions diverses de température.

Dilatation de l'acier dont l'appareil est formé.

Il est facile de voir que le petit trépied précédemment décrit, avec son disque poli et ses trois vis portant un plan de verre supérieur, se prête aisément à la production d'un système d'anneaux ou franges d'interférence entre le plan de verre et la face supérieure du disque d'acier. L'expérience a montré que la distance entre ces deux plans réfléchissants peut être portée à $8^{mm},1144$, en donnant lieu à de belles franges jaunes bien distinctes, et dont les déplacements sous l'influence de la chaleur sont faciles à observer.

Dans cette circonstance, lorsqu'on vient à chauffer l'appareil, les trois vis d'acier se dilatent, soulèvent le plan de verre et l'éloignent du plan d'acier, en augmentant la différence de marche des rayons interférents.

Si l'on néglige pour un moment l'effet que peut produire

l'échauffement de l'air qui remplit l'intervalle des deux surfaces, ce qui revient à supposer l'expérience faite dans le vide, le coefficient de dilatation est donné par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{\lambda f}{2e(t' - t)},$$

dans laquelle λ est la longueur d'onde, f le nombre des franges déplacées, e l'intervalle entre les deux surfaces, t' et t les deux températures extrêmes. Si l'on observe dans l'air, il faut tenir compte du changement que la chaleur apporte à l'indice de réfraction de l'air, qui, bien que très-faible, exerce une influence sensible et qui va sans cesse en diminuant à mesure que la température s'élève. Le nombre de franges observé doit donc être corrigé d'une petite quantité représentant l'effet propre de l'air. Cette correction est donnée par la formule

$$+ \frac{2e(m - m')}{\lambda},$$

dans laquelle λ et e sont les mêmes que précédemment, m et m' représentent les indices de l'air aux deux températures extrêmes déjà désignées par t et t'. Ces indices ont été empruntés à une table que l'on trouvera plus bas et qui a été déduite du travail de Biot et Arago sur la réfraction de l'air. Il convient de faire remarquer que l'emploi de la loi de Biot et Arago, dans cette circonstance, n'exige nullement la rigoureuse exactitude de cette loi ; il suffit, comme cela a été vérifié plusieurs fois, qu'elle représente approximativement les variations de l'indice de l'air correspondant à des changements de température assez limités, pour qu'on puisse l'employer avec sécurité au calcul de la correction, toujours assez faible, dont il s'agit ici. Quant à l'influence de la pression barométrique, elle est presque toujours négligeable, si ce n'est dans le cas où, du commencement à la fin d'une expérience, la pression vient à varier

de plusieurs millimètres, ce qui exige alors une correction toujours extrêmement faible, mais que l'on a eu soin de faire lorsque cette circonstance s'est présentée.

Le tableau suivant offre l'ensemble des observations faites par ce procédé sur un petit trépied en acier anglais (Huntsman), exécuté avec des soins minutieux par MM. Brunner. C'est l'instrument même qui a servi à la mesure des dilatations du cristal de roche que l'on trouvera plus loin.

NUMÉROS des expériences.	ÉPAISSEUR de l'espace où se forment les anneaux ou franges. e	NOMBRE de franges ou anneaux déplacés d'après l'observation. F	CORRECTION due à la dilatation de l'air. $+\frac{2e(m-m')}{\lambda}$	NOMBRE de franges déplacées, corrigé de la dilatation de l'air. f	ACCROISSEMENT de la température. $t'-t$	POINT milieu entre les températures extrêmes. $\frac{t+t'}{2}=\theta$	COEFFICIENT de dilatation de l'acier pour 1 degré moyen. $\frac{\lambda f}{2e(t'-t)}=\alpha$	POINT de l'échelle du thermomètre.	TABLE des valeurs du coefficient de dilatation de l'acier (trépied en acier Huntsman) de 2 en 2 degrés pour 1 degré centigrade.	DIFFÉRENCE pour 2 degrés.
	mm				°	°		°		
I	8,1144	14,295	1,240	15,535	53,35 $\left\{\begin{matrix} t=10,20 \\ t'=63,55 \end{matrix}\right\}$	36,88	0,000010565	20	0,00001018	3.875
II	8,1144	14,195	1,243	15,438	53,44 $\left\{\begin{matrix} t=10,11 \\ t'=63,55 \end{matrix}\right\}$	36,83	0,000010481	22	0,00001022	
III	8,1144	14,645	1,282	15,927	54,87 $\left\{\begin{matrix} t=8,68 \\ t'=63,55 \end{matrix}\right\}$	36,12	0,000010529	24	0,00001026	
IV	8,1144	13,745	1,221	14,966	51,77 $\left\{\begin{matrix} t=8,68 \\ t'=60,45 \end{matrix}\right\}$	34,57	0,000010488	26	0,00001030	
V	8,1144	13,840	1,232	15,072	52,15 $\left\{\begin{matrix} t=8,30 \\ t'=60,45 \end{matrix}\right\}$	34,38	0,000010486	28	0,00001034	
VI	8,1144	13,660	1,227	14,887	51,90 $\left\{\begin{matrix} t=8,30 \\ t'=60,20 \end{matrix}\right\}$	34,25	0,000010407	30	0,00001038	
VII	8,1144	14,107	1,273	15,380	53,67 $\left\{\begin{matrix} t=6,83 \\ t'=60,50 \end{matrix}\right\}$	33,67	0,000010397	32	0,00001042	
VIII	8,1144	13,400	1,224	14,624	50,94 $\left\{\begin{matrix} t=6,46 \\ t'=57,40 \end{matrix}\right\}$	31,93	0,000010416	34	0,00001046	
IX	8,1144	5,585	0,557	6,142	21,80 $\left\{\begin{matrix} t=10,20 \\ t'=32,00 \end{matrix}\right\}$	21,10	0,000010222	36	0,00001049	
X	8,1144	6,815	0,681	7,496	26,73 $\left\{\begin{matrix} t=8,68 \\ t'=35,41 \end{matrix}\right\}$	22,05	0,000010174	38	0,00001053	
XI	8,1144	6,252	0,628	6,880	24,36 $\left\{\begin{matrix} t=8,30 \\ t'=32,66 \end{matrix}\right\}$	20,48	0,000010247	40	0,00001057	
XII	8,1144	6,717	0,683	7,400	26,57 $\left\{\begin{matrix} t=6,83 \\ t'=33,40 \end{matrix}\right\}$	20,12	0,000010105	42	0,00001061	
XIII	8,1144	7,405	0,739	8,144	28,80 $\left\{\begin{matrix} t=6,46 \\ t'=35,26 \end{matrix}\right\}$	20,86	0,000010260	44	0,00001065	
XIV	8,1144	7,410	0,598	8,008	27,54 $\left\{\begin{matrix} t=32,66 \\ t'=60,20 \end{matrix}\right\}$	46,43	0,000010550	46	0,00001069	
XV	8,1144	5,995	0,485	6,480	22,14 $\left\{\begin{matrix} t=35,26 \\ t'=57,40 \end{matrix}\right\}$	46,33	0,000010619	48	0,00001073	
XVI	8,1144	2,657	0,182	2,839	9,58 $\left\{\begin{matrix} t=61,80 \\ t'=71,38 \end{matrix}\right\}$	66,59	0,000010752	50	0,00001077	
XVII	8,1144	2,860	0,201	3,061	10,48 $\left\{\begin{matrix} t=60,90 \\ t'=71,38 \end{matrix}\right\}$	66,14	0,000010597			

Quelques explications ne seront pas inutiles, à la suite de ce tableau.

La deuxième colonne donne l'épaisseur comprise entre le plan de verre et le disque d'acier. Cette distance, la même dans toutes les expériences, a été mesurée au sphéromètre à la température de 11 degrés. La différence de marche entre les deux rayons réfléchis étant très-grande dans cette circonstance, la lumière doit être d'une grande pureté, et, par conséquent, empruntée à une flamme dans laquelle la vapeur du sel marin soit très-rare, comme je l'ai fait remarquer ailleurs.

La troisième colonne donne les valeurs du déplacement des franges, tel qu'il résulte de l'observation. Chacune de ces valeurs est la moyenne de dix mesures distinctes prises sur dix points de repère différemment situés à la surface des anneaux, afin d'atténuer les erreurs d'observation. Ces nombres ont subi, lorsqu'il y avait lieu, la très-petite correction mentionnée plus haut pour les variations barométriques pendant l'expérience.

La quatrième colonne donne les valeurs de la correction plus importante que doivent subir les nombres précédents, par suite de la présence de l'air entre les deux surfaces qui donnent lieu aux interférences. En effet, l'air étant échauffé se dilate, devient moins réfringent, et tend, par conséquent, à diminuer le retard du rayon qui le traverse; tandis que l'acier, en se dilatant, augmente le retard de ce rayon en augmentant la distance entre les deux surfaces. Le signe de la correction est donc positif. Les indices de réfraction de l'air m et m' correspondants aux deux températures t et t' (sixième colonne) se déduisent facilement de la table suivante, calculée d'après les expériences de Biot et Arago.

Table des indices de réfraction de l'air de 5 en 5 degrés.

TEMPÉRATURES.	INDICES.	TEMPÉRATURES.	INDICES.
0°	1,0002945	40°	1,0002569
5	1,0002892	45	1,0002529
10	1,0002841	50	1,0002489
15	1,0002792	55	1,0002451
20	1,0002744	60	1,0002415
25	1,0002698	65	1,0002379
30	1,0002654	70	1,0002345
35	1,0102611	75	1,0002311

La cinquième colonne renferme les valeurs du déplacement des franges corrigé de l'effet de l'air. C'est le déplacement produit en réalité par la dilatation de l'acier, et dont on a déduit le coefficient α dans chaque expérience.

Les températures données par la colonne suivante étaient observées à l'aide d'une petite lunette sur deux thermomètres à mercure, à tiges entièrement renfermées dans l'étuve et dont les réservoirs étaient presque en contact avec le petit trépied d'acier. Les deux températures t et t' correspondaient toujours à des états stationnaires qui, dans les circonstances des expériences, exigeaient environ trois ou quatre heures pour s'établir d'une manière complète. L'une était la température ambiante, l'autre un point plus ou moins élevé dans l'échelle thermométrique. On s'est attaché surtout à observer des températures peu élevées, à cause de la fixité de l'état stationnaire, alors plus facile à obtenir, et surtout à cause de la répartition toujours plus égale de la chaleur dans toutes les parties de l'appareil.

Dans la colonne suivante, on trouve le degré moyen de chaque expérience, ou le point milieu entre les deux températures stationnaires.

Enfin, la huitième colonne donne pour chaque expérience le coefficient de dilatation de l'acier qui forme l'ap-

pareil, calculé par la formule

$$\alpha = \frac{\lambda f}{2\,e\,(t' - t)},$$

formule approchée, dans laquelle la distance des deux surfaces e, ou la longueur des vis d'acier dont on observe la dilatation, est supposée toujours égale à celle qui a été mesurée à la température de 11 degrés. Les corps solides se dilatent d'une quantité assez faible pour légitimer, en général, cette simplification dans les calculs, et, en particulier, pour les expériences en question, on peut s'assurer que la formule rigoureuse ne changerait dans les résultats que les décimales d'un ordre beaucoup plus élevé que celles qui peuvent être considérées comme exactes.

La comparaison des valeurs de α pour les différentes expériences permet d'apprécier le degré de concordance des résultats que peut donner ce mode d'observation, et met de plus en évidence l'accroissement très-sensible du coefficient de dilatation à mesure que la température s'élève. En effet, les expériences de I à VIII étant comparées aux expériences de IX à XIII donnent les résultats suivants :

Le degré moyen des observations occupant sur l'échelle thermométrique le point.....	34°,83
le coefficient de dilatation est de.....	0,0000104711
et il devient seulement.....	0,0000102016
lorsque le degré moyen se trouve à.....	20°,92

Les quatre dernières expériences confirment parfaitement cet accroissement rapide du coefficient avec l'élévation du degré moyen; mais quant à la valeur numérique de cet accroissement, elles sont peut-être moins sûres que les précédentes dans lesquelles la température la plus basse était la température ambiante; ce qui est la meilleure condition possible, car dans les températures élevées, même longtemps stationnaires, il y a toujours à craindre quel-

que inégale distribution de la chaleur dans l'appareil, et par suite quelque incertitude dans la véritable température du corps observé.

Il était donc nécessaire de tenir compte d'une manière précise des variations du coefficient de dilatation de l'acier aux différentes températures, puisque, d'après ce qui précède, la dilatation de l'acier dont l'appareil est formé est un élément essentiel des mesures de dilatation qu'il s'agissait d'effectuer sur divers corps, et en particulier sur le cristal de roche.

C'est dans ce but que l'on a calculé la table que l'on trouve à la dernière colonne ; pour cela, on a pris les deux groupes d'observations ci-dessus comme étant les plus sûres, et, en outre, comme présentant les conditions de température dans lesquelles les observations relatives au cristal de roche devaient être faites avec le plus de facilité ; on a admis de plus que la valeur du coefficient croissait proportionnellement à l'élévation du degré moyen sur l'échelle thermométrique, ce que les dernières expériences montrent n'être pas rigoureusement exact, mais suffisamment approché entre des limites de température aussi restreintes. C'est ainsi que l'on a calculé par des proportions les valeurs du coefficient de 2 en 2 degrés entre les limites de 20 et 50 degrés, d'où l'on déduit facilement les valeurs intermédiaires.

Il était intéressant de contrôler l'exactitude des déterminations précédentes en les comparant aux observations antérieures, faites par les méthodes ordinaires sur des tiges d'acier d'une longueur bien plus grande. Or la table des dilatations de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* donne, d'après Horner, pour la dilatation de l'acier dit Huntsman, le nombre 0,00001074, entre 0 et 100 degrés, c'est-à-dire pour le degré moyen égal à 50 degrés, et la table déduite des expériences précédentes donne pour ce même point de l'échelle thermométrique le nombre 0,00001077 ; concordance qui paraîtra supérieure à celle que l'on aurait pu

attendre de circonstances et de procédés aussi différents.

Je dois faire remarquer de plus que l'on s'est assuré que l'acier de l'appareil, qui avait été préalablement recuit au rouge sombre, n'a manifesté aucun changement appréciable dans son mode de dilatation, sous l'influence d'expériences longtemps répétées, dans lesquelles la température a été alternativement élevée et abaissée dans un intervalle de 60 ou 80 degrés au plus et sans jamais dépasser 100 degrés.

Après avoir étudié la dilatation de l'acier qui forme l'appareil et fixé pour divers intervalles de température les valeurs de son coefficient de dilatation, telles qu'elles sont rapportées dans la table précédente, on peut procéder avec sûreté à la détermination du mode de dilatation de différentes substances, et particulièrement de corps cristallisés, dont l'étude, sous ce rapport, paraît offrir un intérêt spécial.

Je citerai, entre autres, le sel gemme, dont la dilatation, égale en tous sens, est près de trois fois plus grande que celle de l'acier; l'alun, qui se dilate un peu moins que l'acier; la blende, dont la dilatation n'est guère que $\frac{1}{2}$ de celle de l'acier et $\frac{1}{4}$ de celle du spath fluor; la dolomie, qui suivant l'axe des cristaux se dilate deux fois plus, et normalement à l'axe 2,5 fois moins que l'acier; la dolomie se dilate donc encore par la chaleur dans la direction normale à l'axe, tandis que le spath d'Islande subit, comme on le sait, une contraction dans cette même direction. Mais je ne puis que mentionner actuellement ces premiers résultats qui semblent révéler certains rapports remarquables entre les dilatations de plusieurs corps cristallisés; et pour ne pas m'écarter du sujet principal de ce travail, je rapporterai seulement ici les déterminations relatives au cristal de roche.

Expériences relatives à la dilatation du cristal de roche.

Pour étudier la dilatation du cristal de roche, la dispo-

sition de l'expérience consistait, comme on l'a déjà indiqué plus haut, à placer au milieu du petit trépied d'acier, et posé sur le disque poli, un fragment de cristal de roche terminé supérieurement par une face sensiblement plane et presque en contact avec le plan de verre supérieur posé sur les trois vis. Ce petit appareil doit être soigneusement garanti des ébranlements accidentels qui pourraient déplacer peu à peu soit le cristal, soit le plan de verre supérieur portant les points de repère, et troubler tous les résultats. Les franges à observer, et dont les mouvements devaient donner la dilatation cherchée, se produisaient dans la partie supérieure de l'appareil, c'est-à-dire dans la lame mince d'air comprise entre la surface du cristal et celle du plan de verre, distantes de $0^{mm},02$ environ. Ces franges ne se produisant pas comme les précédentes, avec une grande différence de marche entre les deux rayons, on peut leur donner un grand éclat sans troubler leur netteté, en éclairant l'appareil avec une flamme très-riche en vapeur de sel marin, comme celle que l'on obtient avec un globule de ce sel maintenu dans la flamme au moyen d'un fil de platine.

L'appareil étant placé dans l'étuve et soumis à une élévation de température, le cristal de roche et l'acier des trois vis se dilatent simultanément, en influant en sens opposés sur l'épaisseur de la lame mince. Le mouvement des franges que l'on observe alors est dû en réalité à la différence des dilatations de ces deux corps, et celle de l'acier de l'appareil pouvant être considérée comme bien connue, d'après ce qui précède, la dilatation cherchée du fragment de cristal de roche se trouve ainsi déterminée.

On sait, par les observations de Fresnel et surtout de Mitscherlich, que plusieurs corps cristallisés se dilatent d'une manière inégale dans diverses directions ; les cristaux appartenant au système cubique se dilatent bien d'une manière uniforme dans tous les sens, comme des corps so-

lides amorphes et homogènes ; mais les autres corps cristallisés, qui ont été étudiés sous ce rapport, présentent des dilatations inégales dans les diverses directions que l'on considère, les faces des cristaux restant cependant toujours planes.

La dilatation des cristaux appartenant au système rhomboédrique, comme le spath d'Islande, présente deux valeurs particulières d'où l'on peut déduire toutes les autres : l'une dans la direction de l'axe principal, l'autre dans toutes les directions perpendiculaires que l'on peut considérer autour de cet axe.

Il y a donc pour le cristal de roche, qui appartient au même système cristallin, deux coefficients de dilatation différents à déterminer : le premier, pour la direction de l'axe principal, direction qui est la même que celle de l'axe optique ; le second, pour une direction perpendiculaire à cet axe.

La première dilatation, suivant l'axe, sera donnée par le changement d'épaisseur d'une lame taillée dans un cristal, de manière que ses faces terminales soient perpendiculaires à l'axe.

La seconde dilatation, normalement à l'axe, s'obtiendra au moyen d'une lame dont les faces auront été taillées parallèlement à l'axe.

Les deux tableaux suivants renferment les résultats des expériences qui ont été faites pour déterminer ces deux coefficients de dilatation dans le cristal de roche.

Expériences sur le cristal de roche à faces parallèles à l'axe.

Dilatation dans la direction perpendiculaire à l'axe.

NUMÉROS des expériences.	ÉPAISSEUR du cristal. e	NOMBRE de franges déplacées pendant l'échauffement, corrigé de la quantité $+ 0,0007\,(t' - t)$ f	ACCROISSEMENT de la température. $(t' - t)$	POINT milieu entre les températures extrêmes $\frac{t' - t}{2}$. θ	COEFFICIENT DE DILATATION apparente pour 1 degré. $\frac{\lambda f}{2e(t' - t)}$ $+ (\alpha)$	de l'acier, dont l'appareil est formé, au même point θ de l'échelle thermométrique. $(\alpha)'$	du cristal de roche pour la direction perpendiculaire à l'axe $(\alpha) + (\alpha)'$ α'	POINT de l'échelle du thermomètre occupé par le degré moyen. θ	TABLE des valeurs du coefficient de dilatation du cristal de roche pour la direction perpendiculaire à l'axe en différents points de l'échelle du thermomètre pour 1 degré. α'	DIFFÉRENCE pour 10 degrés.
	mm	f								
I	15,055	9,111	55°,23 $\left\{ \begin{matrix} t = 8,05 \\ t' = 63,28 \end{matrix} \right\}$	35°,67	0,00000323	0,00001049	0,00001372			34.65
II	15,055	9,232	56,55 $\left\{ \begin{matrix} t = 6,96 \\ t' = 63,46 \end{matrix} \right\}$	35,19	0,00000319	0,00001048	0,00001367	10°	0,00001281	
III	15,055	9,002	55,83 $\left\{ \begin{matrix} t = 6,75 \\ t' = 62,58 \end{matrix} \right\}$	34,67	0,00000315	0,00001047	0,00001362			
IV	15,055	9,016	55,03 $\left\{ \begin{matrix} t = 7,55 \\ t' = 62,58 \end{matrix} \right\}$	35,07	0,00000320	0,00001048	0,00001368	20	0,00001316	
V	15,055	8,951	54,65 $\left\{ \begin{matrix} t = 7,55 \\ t' = 62,20 \end{matrix} \right\}$	34,88	0,00000320	0,00001048	0,00001368			
VI	15,055	8,685	52,79 $\left\{ \begin{matrix} t = 9,41 \\ t' = 62,20 \end{matrix} \right\}$	35,81	0,00000322	0,00001049	0,00001371	30	0,00001350	
VII	15,055	8,741	52,69 $\left\{ \begin{matrix} t = 9,51 \\ t' = 62,20 \end{matrix} \right\}$	35,86	0,00000324	0,00001050	0,00001374			
VIII	15,055	4,467	29,14 $\left\{ \begin{matrix} t = 6,64 \\ t' = 35,78 \end{matrix} \right\}$	21,21	0,00000300	0,00001020	0,00001320	40	0,00001385	
IX	15,055	4,412	29,03 $\left\{ \begin{matrix} t = 6,75 \\ t' = 35,78 \end{matrix} \right\}$	21,27	0,00000297	0,00001020	0,00001317			
X	15,055	4,420	28,85 $\left\{ \begin{matrix} t = 7,55 \\ t' = 36,40 \end{matrix} \right\}$	21,98	0,00000300	0,00001022	0,00001322	50	0,00001420	
XI	15,055	4,208	26,89 $\left\{ \begin{matrix} t = 9,51 \\ t' = 36,40 \end{matrix} \right\}$	22,96	0,00000306	0,00001024	0,00001330			

Expériences sur le cristal de roche à faces perpendiculaires à l'axe.

Dilatation dans la direction de l'axe.

NUMÉROS des expériences.	ÉPAISSEUR du cristal. e	NOMBRE de franges déplacées pendant l'échauffement, corrigé de la quantité $-0,0007\,(t'-t)$ f	ACCROISSEMENT de la température. $(t'-t)$	POINT milieu entre les températures extrêmes $\frac{t'-t}{2}$. θ	COEFFICIENT DE DILATATION apparente pour 1 degré $\frac{\lambda f}{2e\,(t'-t)}$ $-(\alpha)$	de l'acier, dont l'appareil est formé, au même point θ de l'échelle thermométrique. $(\alpha)'$	du cristal de roche pour la direction parallèle à l'axe $(\alpha)+(\alpha)'$ α	POINT de l'échelle du thermomètre occupé par le degré moyen. θ	TABLE des valeurs du coefficient de dilatation du cristal de roche pour la direction parallèle à l'axe en différents points de l'échelle du thermomètre pour 1 degré. α	DIFFÉRENCE pour 10 degrés.
	mm	f	°	°						
I	15,051	8,079	55,23 $\{t=8,05;\ t'=63,28\}$	35,67	0,00000286	0,00001049	0,00000763			25.7
II	15,051	8,493	56,55 $\{t=6,96;\ t'=63,46\}$	35,19	0,00000294	0,00001048	0,00000754	10°	0,00000692	
III	15,051	8,423	55,83 $\{t=6,75;\ t'=62,58\}$	34,67	0,00000295	0,00001047	0,00000752			
IV	15,051	8,184	55,03 $\{t=7,55;\ t'=62,58\}$	35,07	0,00000291	0,00001048	0,00000757	20	0,00000717	
V	15,051	8,174	54,65 $\{t=7,55;\ t'=62,20\}$	34,88	0,00000293	0,00001048	0,00000755			
VI	15,051	7,850	52,79 $\{t=9,41;\ t'=62,20\}$	35,81	0,00000291	0,00001049	0,00000758	30	0,00000743	
VII	15,051	7,889	52,69 $\{t=9,51;\ t'=62,20\}$	35,86	0,00000293	0,00001050	0,00000757			
VIII	15,051	4,488	29,14 $\{t=6,64;\ t'=35,78\}$	21,21	0,00000301	0,00001020	0,00000719	40	0,00000769	
IX	15,051	4,458	29,03 $\{t=6,75;\ t'=35,78\}$	21,27	0,00000300	0,00001020	0,00000720			
X	15,051	4,398	28,85 $\{t=7,55;\ t'=36,40\}$	21,98	0,00000298	0,00001022	0,00000724	50	0,00000794	
XI	15,051	4,115	26,89 $\{t=9,51;\ t'=36,40\}$	22,96	0,00000299	0,00001024	0,00000725			

Ces deux tableaux ont été disposés d'une manière semblable au tableau précédent relatif à la dilatation de l'acier; les explications données plus haut à la suite de ce tableau s'appliquent donc en général à ces deux derniers ; cependant plusieurs points particuliers réclament encore quelques détails.

On peut remarquer tout d'abord que le nombre des expériences, les accroissements de température, et les valeurs du degré moyen, sont identiques pour ces deux séries d'observations ; c'est qu'en effet, afin de comparer les deux dilatations du cristal de roche, dans des conditions aussi semblables que possible, on a observé simultanément les deux cristaux à la fois, placés à côté l'un de l'autre sur le disque d'acier : c'étaient deux petits cubes semblables, en cristal de roche, très-habilement taillés par M. H. Soleil, de manière que l'axe optique se trouve perpendiculaire à deux des faces et parallèle aux quatre autres faces. On expliquera plus loin par quels moyens on peut s'assurer de cette exacte orientation de l'axe par rapport aux faces. Ces deux cubes étaient placés de manière que pour l'un d'eux l'axe optique était vertical, et pour l'autre horizontal. Chacun d'eux donnait, avec le plan de verre supérieur, un système de franges particulier, et ces deux systèmes de franges juxtaposés étaient observés simultanément aux mêmes températures stationnaires.

L'un de ces cubes (premier tableau) possède le pouvoir rotatoire à droite, l'autre cube (deuxième tableau) le pouvoir rotatoire à gauche ; ce qui avait été fait dans le dessein de comparer les dilatations de ces deux variétés de quartz. Mais des épreuves très-concluantes, sur lesquelles on reviendra plus loin, ayant démontré l'identité parfaite des dilatations et des changements des deux indices de réfraction pour l'une et pour l'autre de ces deux variétés de cristaux, on doit considérer le sens du pouvoir rotatoire comme indifférent dans ce genre d'observation.

Le déplacement des franges, rapporté dans la troisième colonne, présentait cette particularité qu'il avait lieu en deux sens opposés sur chacun des deux cubes, les franges s'éloignant, par la chaleur, du centre des anneaux pour la face parallèle à l'axe (premier tableau), et s'en rapprochant au contraire pour la face perpendiculaire à l'axe (deuxième tableau). Ce qui prouve que, dans le premier cas, la face du cristal se rapprochait du plan de verre, et qu'elle s'en éloignait dans le second cas ; ou, en d'autres termes, que la dilatation du cristal était supérieure à celle de l'acier dans la direction normale à l'axe, et inférieure à cette même dilatation dans la direction parallèle à l'axe. Il résulte de là que les dilatations apparentes de la sixième colonne sont positives dans le premier tableau et négatives dans le deuxième. Les valeurs du déplacement des franges ont été de plus corrigées d'une très-petite quantité calculée par la formule $0,0007\ (t' - t)$ avec le signe $+$ ou le signe $-$ suivant que la dilatation apparente est positive ou négative. Cette correction a pour but de tenir compte du petit intervalle de $0^{mm},02$ laissé entre le plan de verre et le cristal ; d'où il résulte que la longueur des vis d'acier qui intervient dans les phénomènes n'est pas rigoureusement égale à l'épaisseur du cristal, mais la surpasse de cette même fraction : il y a de plus l'influence de l'air interposé ; cependant l'effet total reste toujours compris dans les centièmes de frange et peut être corrigé avec une exactitude convenable par la formule précédente.

A la cinquième colonne on peut voir, dans l'un et l'autre tableau, que les expériences offrent deux groupes distincts sous le rapport du degré moyen. Les sept premières expériences présentent en effet pour degré moyen $35^{\circ},307$, et les quatre dernières $21^{\circ},855$; ce qui a permis de mettre en évidence la variation du coefficient de dilatation avec l'élévation de température.

Les nombres qui représentent la dilatation de l'acier

(septième colonne) sont empruntés à la table donnée plus haut.

Enfin les valeurs α du coefficient de dilatation cherché (huitième colonne) ont été obtenues par la somme des nombres des deux colonnes précédentes pour le premier tableau, et par la différence de ces nombres pour le deuxième tableau. On peut remarquer, en comparant ces différentes valeurs et tenant compte du degré moyen correspondant, que les diverses expériences s'accordent entre elles, dans l'un et l'autre tableau, d'une manière satisfaisante.

On a déduit de ces valeurs, par le même mode de calcul que pour l'acier, les deux tables finales qui, résumant toutes les déterminations, donnent, pour différents points de l'échelle thermométrique, les valeurs successivement croissantes des deux coefficients de dilatation, l'un pour la direction parallèle, l'autre pour la direction perpendiculaire à l'axe du cristal : ces valeurs sont indépendantes du sens du pouvoir rotatoire. On peut y remarquer que le cristal de roche se dilate à peu près deux fois plus, normalement que parallèlement à l'axe, le rapport entre les deux dilatations se rapprochant de plus en plus de $\frac{1}{2}$ à mesure que le degré moyen s'abaisse. Mais si les expériences présentes font présumer qu'il en doit être ainsi à une certaine température, elles sont comprises entre des limites trop restreintes pour permettre d'assigner avec quelque probabilité le degré thermométrique correspondant à ce rapport.

D'autres substances, appartenant au même système cristallin, le spath d'Islande et la dolomie, par exemple, présentent des phénomènes différents de ceux du cristal de roche, mais qui paraissent soumis aussi à certaines relations remarquables; dans la dolomie, la dilatation la plus grande a lieu parallèlement à l'axe, et elle est sensiblement cinq fois plus grande que celle qui a lieu normalement à l'axe; dans le spath d'Islande, qui se dilate plus encore parallèlement à l'axe et qui se contracte normalement à

l'axe, le rapport entre la dilatation et la contraction est encore 5, et, de plus, les nombres qui mesurent ces effets, considérés dans l'une et dans l'autre de ces substances, sont sensiblement entre eux comme 3 à 4.

Après avoir déterminé, comme on vient de le voir, le mode de dilatation du cristal de roche, on a cherché à atteindre plus complétement le but que l'on s'était proposé, en appliquant les résultats obtenus à l'étude des effets produits par la chaleur sur la double réfraction de ce cristal ; étude qui devait consister à rechercher les modifications éprouvées par les deux indices de réfraction, et par suite à trouver les valeurs numériques des changements imprimés par divers degrés de chaleur à la vitesse de la lumière dans cette substance, tant pour le rayon ordinaire que pour le rayon extraordinaire.

Expériences relatives aux changements éprouvés par les deux indices de réfraction du cristal de roche.

La méthode suivie pour ces déterminations a été décrite dans le précédent Mémoire, dont on a donné une analyse au commencement de ce travail ; on n'aura donc ici qu'à présenter les tableaux des expériences, en les faisant suivre de quelques détails propres à les compléter.

Cristal de roche à faces perpendiculaires à l'axe.

Un seul système de franges produites par réflexion normale.

NUMÉROS des expériences.	ÉPAISSEUR de la lame. e	NOMBRE de franges déplacées. f	ACCROISSEMENT de la température. $t'-t$	POINT milieu entre les températures extrêmes ou degré moyen. $\theta = \frac{t'+t}{2}$	DÉPLACEMENT des franges pour 1° et 1mm. $\varphi = \frac{f}{e(t'+t)}$	POINT de l'échelle du thermomètre θ	TABLE des valeurs de φ pour différentes valeurs de θ, calculées de 10 en 10°.
	Rotation ↗						
	mm	f	°	°	f	°	f
I	4,9063	5,980	58,175 { $t=10,00$ $t'=68,175$ }	39,09	0,020951	10	0,01847
II	4,9063	5,960	58,250 { $t=10,00$ $t'=68,25$ }	39,13	0,020855		
III	4,9063	5,850	57,600 { $t=10,65$ $t'=68,25$ }	39,45	0,020700	20	0,01928
IV	4,9063	5,860	57,525 { $t=10,65$ $t'=68,175$ }	39,41	0,020763		
	Rotation ↖					30	0,02008
V	7,4476	9,270	59,750 { $t=9,45$ $t'=69,20$ }	39,33	0,020832		
VI	7,4476	9,140	58,800 { $t=10,40$ $t'=69,20$ }	39,80	0,020872	40	0,02088
VII	7,4476	9,270	59,800 { $t=9,40$ $t'=69,20$ }	39,30	0,020814		
VIII	7,4476	2,850	19,820 { $t=10,10$ $t'=29,92$ }	20,01	0,019307	50	0,02168
IX	7,4476	2,930	20,470 { $t=9,45$ $t'=29,92$ }	19,68	0,019219		

Cristal de roche à faces parallèles à l'axe.

Deux systèmes de franges produites par réflexion normale.

NUMÉROS des expériences.	ÉPAISSEUR de la lame. e	NOMBRE de FRANGES DÉPLACÉES. Rayon ordinaire f_{or}	Rayon extraordinaire f_{ex}	ACCROISSEMENT de la température. $t'-t$	POINT milieu entre les températures extrêmes ou degré moyen $\theta = \frac{t'+t}{2}$	DÉPLACEMENT DES FRANGES ordinaires pour 1° et 1mm $\varphi_{or} = \frac{f_{or}}{e(t'-t)}$	extraordinaires pour 1° et 1mm $\varphi_{ex} = \frac{f_{ex}}{e(t'-t)}$	POINT de l'échelle du thermomètre θ	TABLE DES VALEURS DE φ pour différentes valeurs de θ, calculées de 10 en 10°. φ_{or}	φ_{ex}
	Rotation ↗ mm	f	f	°	°	f	f			
I	3,4799	11,833	10,983	61,775 $\{t=12,725;\ t'=74,500\}$	43,61	0,050447	0,051091			
II	3,4799	12,170	11,342	64,000 $\{t=10,500;\ t'=74,500\}$	42,51	0,046441	0,050926	10°	f 0,04920	f 0,04683
III	3,4799	10,945	10,225	58,000 $\{t=10,500;\ t'=68,500\}$	39,50	0,054228	0,050660			
IV	3,4799	10,958	10,217	57,975 $\{t=10,525;\ t'=68,500\}$	39,51	0,054155	0,050643	20	0,05085	0,04810
	Rotation ↖									
V	2,6350	7,870	7,355	55,600 $\{t=11,825;\ t'=67,425\}$	39,63	0,053718	0,050203	30	0,05250	0,04936
VI	2,6350	8,025	7,588	56,800 $\{t=10,625;\ t'=67,425\}$	39,03	0,053619	0,050699			
VII	2,6350	3,190	3,015	23,750 $\{t=10,625;\ t'=34,375\}$	22,50	0,050974	0,048178	40	0,05416	0,05062
VIII	2,6350	3,025	2,782	22,550 $\{t=11,825;\ t'=34,375\}$	23,10	0,050909	0,046820*			
	Rotation ↗									
IX	3,4799	3,433	3,242	19,300 $\{t=10,500;\ t'=29,800\}$	20,15	0,051115	0,048271	50	0,05581	0,05189
X	3,4799	3,447	3,233	19,275 $\{t=10,525;\ t'=29,800\}$	20,16	0,051390	0,048200			

* Observation rejetée.

Il convient de rappeler d'abord que, d'après le principe même de ces observations, les franges dont il s'agit ici se produisent à la surface des lames par réflexion normale, et résultent de l'interférence du rayon renvoyé par la première surface avec le rayon renvoyé par la seconde surface, lequel a traversé deux fois l'épaisseur de la lame. Ce dernier rayon est celui qui subit des différences de marche en rapport avec l'élévation de la température, différences de marche qui changent les conditions d'interférence avec le premier rayon et donnent lieu aux déplacements de franges observés *f*.

Les différences de marche révélées par ces déplacements sont dues à deux causes bien distinctes : 1° à la dilatation de la lame dans la direction normale à ses faces, d'où résulte un changement dans son épaisseur; 2° à une certaine modification dans la constitution même du milieu où se meut le rayon, d'où résulte un changement dans l'indice de réfraction, et, par conséquent, dans la vitesse de la lumière. Ce dernier phénomène se trouve donc ainsi numériquement déterminé, lorsque la dilatation a été mesurée, comme dans le cas présent, par des observations spéciales.

La marche du rayon dans l'intérieur de la lame étant toujours normale aux faces terminales, il est facile de se rendre compte de sa direction par rapport à l'axe. Ainsi, dans les expériences du premier tableau (cristal à faces perpendiculaires à l'axe), les effets observés sont ceux d'un rayon qui se meut suivant l'axe, rayon unique dont la vitesse se confond avec celle du rayon ordinaire; et dans les expériences du deuxième tableau (cristal à faces parallèles à l'axe), ce sont les effets d'un rayon qui se meut normalement à l'axe, en se décomposant en deux autres, polarisés à angles droits, et suivant le même chemin, mais avec des vitesses différentes, l'un le rayon ordinaire, l'autre le rayon extraordinaire. Ces deux rayons donnent deux systèmes de franges dont les mouvements ne sont pas les

mêmes, et que l'on isole l'un de l'autre au moyen d'un prisme biréfringent placé au devant de l'œil.

Les déplacements observés f, f_{or}, f_{ex}, pour différents accroissements $t' - t$ de température et différents points θ de l'échelle du thermomètre, sont réduits pour chaque expérience à ce qu'ils seraient pour 1 degré et 1 millimètre d'épaisseur, au moyen de la formule

$$\varphi = \frac{f}{c\,(t' - t)}.$$

L'inspection des colonnes renfermant ces valeurs réduites φ, φ_{or}, φ_{ex}, montre que le déplacement des franges est, dans les trois cas, sensiblement croissant avec l'élévation du degré moyen θ. On a donc, comme précédemment pour les coefficients de dilatation, calculé une table pour chacune de ces quantités, afin de tenir compte de la variation due à l'élévation du degré moyen. Les nombres observés f, f_{or}, f_{ex} sont chacun le résultat de mesures multiples prises sur plusieurs points de repère, et dont les écarts atteignent rarement $\frac{1}{10}$ de frange.

La disposition générale des expériences relativement à l'étuve propre à échauffer les cristaux, aux thermomètres destinés à en donner la température, et à l'éclairement des cristaux par la lumière jaune d'une lampe à sel marin, était tout à fait semblable à celle qui a été décrite dans le travail déjà cité, et que l'on a rappelée précédemment.

Les cristaux soumis à ces observations sont au nombre de quatre (1), c'est-à-dire deux lames à faces perpendicu-

---

(1) La taille de ces cristaux, qui demandait beaucoup de soin et d'habileté, ainsi que celle des cristaux qui ont servi à étudier la dilatation, a été exécutée avec succès par M. H. Soleil.

L'orientation de l'axe optique avec les faces taillées a été obtenue avec une grande exactitude, comme on s'en est assuré par plusieurs épreuves très-délicates. Pour parvenir à ce résultat, M. Soleil s'est habilement servi, dans son travail, de plusieurs phénomènes de polarisation chromatique que le cristal de roche présente avec la lumière polarisée; je dois signaler en par-

laires et deux à faces parallèles à l'axe. On avait choisi à dessein des cristaux doués de rotations différentes, dans le but de rechercher si le sens de la rotation avait quelque influence sur les phénomènes; mais les nombres obtenus ont montré avec évidence que le déplacement des franges par la chaleur est absolument le même pour ces deux variétés de cristaux. Or, cette identité d'effets se soutenant pour les trois catégories de franges désignées par les lettres f, f_{or}, f_{ex}, et ces déplacements devant être attribués, pour la plus grande partie, aux dilatations des lames, comme on le verra plus bas, il devenait très-probable que les dilatations étaient indépendantes du sens de la rotation; et, en effet, l'on s'est assuré, par plusieurs mesures directes, qu'il en est réellement ainsi. Les dilatations et les changements des indices sont donc les mêmes ,quel que soit le sens de la rotation des cristaux.

On peut reconnaître de plus l'identité des principales propriétés de ces deux variétés de quartz par les observations suivantes, destinées à déterminer d'une manière précise plusieurs propriétés physiques des cristaux qui ont servi dans ces recherches.

Densités. — M. Damour, membre correspondant de l'Académie, qui s'est occupé d'une manière particulière des densités des minéraux, a bien voulu se charger d'étudier, sous ce rapport, les six principaux échantillons de quartz employés dans ces recherches; voici les densités qu'il a obtenues :

	Sens de la rotation.	Densités.
Cube n° 16.....	A droite.	2,6555 à 16°
Lame n° 12.....	A droite.	2,655 à 13°
Lame n° 14.....	A droite.	2,655 à 13°

ticulier un procédé imaginé par lui pour reconnaître si une lame a ses faces plus ou moins exactement parallèles à l'axe, procédé qui permet de suivre par degrés les progrès du travail et de le perfectionner jusqu'à ce que l'orientation de l'axe soit aussi exacte qu'on peut le désirer. Cette ingénieuse invention sera soumise par son auteur au jugement de l'Académie.

	Sens de la rotation.	Densités.
Cube n° 17.....	A gauche.	2,6561 à 16°
Lame n° 11.....	A gauche.	2,654 à 13°
Lame n° 15.....	A gauche.	2,653 à 16°

Le cube n° 16 est celui du premier tableau, et le cube n° 17 celui du deuxième tableau, relatifs aux dilatations.

Les lames n° 11 et n° 12 sont celles du tableau où se trouve le déplacement des franges φ; les lames n° 14 et n° 15 sont celles du tableau où se trouvent les déplacements φ_{or} et φ_{ex}.

On voit, en tenant compte de la petite différence entre les températures au moment des expériences, que les densités sont absolument les mêmes pour tous ces cristaux. Le dernier seul présente une très-faible différence, qui doit être attribuée à l'existence de certaines rugosités sur une partie de sa surface dans lesquelles il a dû rester quelque bulle d'air, pendant l'immersion du cristal.

Indices de réfraction. — Les deux indices de réfraction du cristal de roche, l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire, devaient être connus avec une grande précision pour le calcul des changements imprimés par la chaleur à la double réfraction de ce cristal. Cette détermination a été faite d'une manière très-exacte par Rudberg (*Annales de Chimie et de Physique*, 1831), pour la lumière correspondant aux principales raies du spectre solaire, et, par conséquent, pour celle de la raie D, qui se confond avec la lumière jaune de la lampe à sel marin. Cependant, il restait à s'assurer si le sens du pouvoir rotatoire n'exerçait pas quelque influence sur les indices, et de plus si les cristaux actuellement employés étaient bien identiques avec ceux sur lesquels avait autrefois expérimenté Rudberg. On a donc fait tailler dans les lames n° 11 et n° 12, douées de rotations contraires, deux prismes de 60 degrés à faces parallèles à l'axe, et l'on a fait, avec ces deux prismes, les déterminations suivantes au goniomètre.

		Indice ordinaire.	Indice extraordinaire.	
Prisme n° 11..	Rotation gauche.	1,54446	1,55361	$t = 16^{\circ},4$
Prisme n° 12..	Rotation droite..	1,54436	1,55365	$t = 17^{\circ},8$
D'après Rudberg.	Rotation inconnue.	1,54418	1,55328	$t = 18^{\circ}$

Ces nombres démontrent avec évidence l'identité de la double réfraction dans le cas de rotations contraires, et, de plus, la similitude presque absolue des propriétés optiques des différents échantillons de cristal de roche.

Pouvoir rotatoire et sa variation par l'effet de la chaleur.

On a déterminé avec soin la valeur de la rotation du plan de polarisation pour la lumière de la lampe à sel marin : le sens de la rotation n'exerce aucune influence sur la valeur numérique de cette rotation, conformément aux observations de Biot. La valeur de la rotation pour une épaisseur de 1 millimètre a été trouvée, d'après plusieurs mesures prises sur des cristaux très-épais, de $21^{\circ},76$ pour $t = 12$ degrés, c'est-à-dire un peu plus grande que celle qui a été donnée par Biot, et qui est seulement $20^{\circ},98$. Pour le rayon rouge de la lithine, la rotation a été trouvée de $16^{\circ},7$.

La valeur de la rotation du quartz varie un peu avec la température (d'après M. Dubrunfaut). On a cherché à fixer la valeur de cette variation par plusieurs expériences, dont le résultat a été le même pour les quarts droits ou gauches. On a trouvé que, pour une élévation de température de $60^{\circ},54$ (de $11^{\circ},50$ à $72^{\circ},04$), il y a un accroissement de rotation de $1^{\circ},4$, la rotation primitive étant $194^{\circ},97$, pour un cristal de $8^{mm},96$ d'épaisseur, avec la lumière jaune.

Mais il faut tenir compte de la dilatation de la lame dont l'épaisseur est devenue, par l'échauffement,

$$8^{mm},96\,(1 + 0,00000774 \times 60^{\circ},54) = 8^{mm},9642,$$

donnant une rotation de

$$8,9642 \times 21^{\circ},76 = 195^{\circ},06.$$

L'accroissement de rotation, dû à l'allongement du cristal, est donc seulement $0^{\circ},1$, et l'accroissement réel de rotation dû à l'échauffement reste égal à $1^{\circ},3$.

Modifications apportées à la double réfraction par la chaleur.

Après être parvenu à fixer les divers éléments numériques précédemment rapportés, on arrive enfin à pouvoir déterminer les perturbations que les effets de double réfraction éprouvent en réalité dans le cristal de roche lorsqu'il est échauffé. Les phénomènes variés que présente la double réfraction à un axe, dans les substances qui la possèdent, ne dépendent, en effet, que de deux éléments qui suffisent à les déterminer d'une manière complète, savoir : l'indice de réfraction du rayon ordinaire et celui du rayon extraordinaire, ou, ce qui revient au même, les vitesses de propagation de ces deux rayons dans la direction normale à l'axe de la substance considérée.

Or, d'une manière générale et pour une substance transparente quelconque, donnant par réflexion normale sur deux faces parallèles des franges d'un ordre très-élevé F, la chaleur produit un accroissement f dans l'ordre de ces franges qui devient $F + f$.

La quantité f est directement donnée par le nombre de franges déplacées à la surface de la lame pendant la variation de température $t' - t$.

En désignant, de plus, l'épaisseur de lame par e, et par φ la valeur du déplacement pour un degré et un millimètre d'épaisseur, on a

$$\varphi = \frac{f}{e(t' - t)}.$$

Mais, d'autre part, connaissant l'indice de réfraction n de la substance à la température ordinaire, son coefficient de dilatation α, la longueur d'onde λ de la lumière, on peut

calculer le nombre de franges φ' qui seraient déplacées par le seul effet de l'augmentation d'épaisseur de la lame due à la dilatation ; l'on a ainsi, pour un degré et un millimètre d'épaisseur :

$$\varphi' = \frac{2n\alpha}{\lambda}$$

Retranchant cette quantité φ' de la quantité φ ci-dessus, on a la différence

$$\varphi - \varphi',$$

qui représente un certain déplacement de franges dégagé de l'effet de la dilatation et qui ne dépend plus que du changement de l'indice de réfraction, ou, en d'autres termes, du changement de la vitesse de la lumière dans la substance.

Ces quantités sont liées entre elles par les relations suivantes, comme on l'a fait voir dans le précédent travail. En désignant encore par n l'indice de la substance, par n' le même indice modifié par la chaleur, on a l'accroissement de l'indice pour un degré par la relation

$$n' - n = \frac{\lambda(\varphi - \varphi')}{2(1 + \alpha)}.$$

Dans les calculs on peut négliger le facteur $(1 + \alpha)$ à cause de la petitesse de la dilatation α comparée à l'unité.

Enfin, désignant par v' la vitesse de la lumière dans la lame, v'' la vitesse dans la lame échauffée d'un degré, si l'on pose $v'' = v'(1 + \beta)$, on aura le coefficient β du changement de vitesse de la lumière par la relation

$$\beta = \frac{n - n'}{n'}.$$

Pour appliquer ces raisonnements et ces calculs aux observations faites avec le cristal de roche, il convient de remarquer que ces observations se rapportent à trois catégories distinctes, représentant en quelque sorte trois milieux

différents pour chacun desquels les calculs précédents doivent être effectués d'une manière indépendante.

		Désignations correspondantes.
1°	Lame perpendiculaire à l'axe. Rayon parallèle à l'axe. Indice de réfraction ordinaire (le plus faible). Dilatation parallèle à l'axe (la plus faible).	f, φ, φ', $(n' - n)$, β, α,
2°	Lame parallèle à l'axe. Rayon perpendiculaire à l'axe et polarisé suivant la section principale. Indice de réfraction ordinaire (le plus faible). Dilatation perpendiculaire à l'axe (la plus forte).	f_{or}, φ_{or}, φ'_{or}, $(n' - n)_{or}$, β_{or}, α',
3°	Lame parallèle à l'axe. Rayon perpendiculaire à l'axe et polarisé normalement à la section principale. Indice de réfraction extraordinaire (le plus fort). Dilatation perpendiculaire à l'axe (la plus forte).	f_{ex}, φ_{ex}, φ'_{ex}, $(n' - n)_{ex}$, β_{ex}, α',

Les deux tableaux suivants présentent les résultats numériques de ces calculs pour les trois catégories ci-dessus ; et, de plus, pour chacune d'elles, les mêmes calculs ont été effectués pour trois points différents de l'échelle du thermomètre, savoir : 20, 30 et 40 degrés.

Tableau du déplacement des franges pour 1 *degré et* 1 *millimètre d'épaisseur, aux points* 20, 30 *et* 40 *degrés de l'échelle du thermomètre.*

POINT de l'échelle du thermomètre. θ	DÉPLACEMENT DES FRANGES D'APRÈS L'OBSERVATION RÉDUIT A 1 DEGRÉ ET 1 MILLIMÈTRE. $\varphi = \frac{f}{e(t'-t)}$			DÉPLACEMENT DES FRANGES DU A LA DILATATION SEULE POUR 1 DEGRÉ ET 1 MILLIMÈTRE. $\varphi' = \frac{2n\alpha}{\lambda}$		
	Lame perpendiculaire à l'axe.	Lame parallèle à l'axe.		Lame perpendiculaire à l'axe. α	Lame parallèle à l'axe. α'	
	φ	φ_{or}	φ_{ex}	φ'	φ'_{or}	φ'_{ex}
20°	f 0,01928	f 0,05085	f 0,04810	f 0,03761	f 0,06903	f 0,06943
30	0,02008	0,05250	0,04936	0,03897	0,07081	0,07123
40	0,02088	0,05416	0,05062	0,04034	0,07265	0,07307

Tableau des variations des deux indices de réfraction et des coefficients du changement de vitesse des deux rayons pour 1 degré, aux points 20, 30 et 40 degrés de l'échelle du thermomètre.

POINT de l'échelle du thermomètre. θ	VARIATION DES DEUX INDICES DE RÉFRACTION POUR 1 DEGRÉ. $n' - n = \frac{\lambda(\varphi - \varphi')}{2(1+\alpha)}$			COEFFICIENTS DU CHANGEMENT DE VITESSE DES DEUX RAYONS POUR 1 DEGRÉ. $\epsilon = \frac{n - n'}{n'}$		
	Lame perpendiculaire à l'axe. Rayon parallèle à l'axe.	Lame parallèle à l'axe. Rayon perpendiculaire à l'axe.		Lame perpendiculaire à l'axe. Rayon parallèle à l'axe.	Lame parallèle à l'axe. Rayon perpendiculaire à l'axe.	
	$(n' - n)$	$(n' - n)_{or}$	$(n' - n)_{ex}$	ϵ	ϵ_{or}	ϵ_{ex}
20°	— 0,000005396	— 0,000005352	— 0,000006279	+ 0,00000349	+ 0,00000347	+ 0,00000404
30	— 0,000005562	— 0,000005391	— 0,000006438	+ 0,00000360	+ 0,00000349	+ 0,00000414
40	— 0,000005729	— 0,000005443	— 0,000006609	+ 0,00000371	+ 0,00000353	+ 0,00000426

Le premier de ces tableaux montre que, si l'on considère les trois catégories de franges, savoir : le système donné par la lame perpendiculaire à l'axe et les deux systèmes donnés par la lame parallèle à l'axe, le déplacement réel observé sous l'influence de la chaleur est toujours beaucoup plus faible que le déplacement qui devrait avoir lieu d'après l'augmentation d'épaisseur des lames due à leur dilatation. Ce résultat fait voir immédiatement que les deux indices de réfraction du cristal de roche subissent une modification très-marquée par l'effet de la chaleur.

Le deuxième tableau donne les valeurs numériques de ces changements, telles qu'elles résultent de l'ensemble des recherches qui font le sujet de ce travail.

On peut y remarquer tout d'abord la concordance très-approchée des nombres qui représentent les changements de l'indice ou de la vitesse dans la lame perpendiculaire et dans la lame parallèle à l'axe (rayon ordinaire); nombres sensiblement égaux pour les expériences faites à basse température, et qui présentent des différences notables pour les points plus élevés de l'échelle du thermomètre.

On sait, en effet, que dans tout cristal doué de la double réfraction à un axe, le rayon unique qui se meut suivant l'axe marche avec la même vitesse que le rayon ordinaire qui se meut dans toute autre direction, et notamment dans la direction normale à l'axe ; lors donc que la vitesse de la lumière vient à augmenter, comme cela a lieu dans le quartz, par l'effet de la chaleur, si l'on admet, comme tout autorise à le penser, que ce cristal étant échauffé conserve la même nature de double réfraction à un axe, il est nécessaire d'admettre aussi que les accroissements de vitesse des deux rayons en question sont identiquement les mêmes, ainsi que les nombres qui mesurent l'affaiblissement des indices correspondants.

La concordance signalée est donc en rapport avec ce que l'on pouvait prévoir, d'après les lois qui régissent la double

réfraction; elle permet, de plus, d'apprécier les limites d'exactitude des expériences, en faisant voir que, dans les circonstances où l'on s'est placé, et qui pourraient certainement être perfectionnées encore, les causes d'erreur ont une influence d'autant plus faible, que le degré moyen des températures est moins élevé. Ce résultat est dû sans doute à la difficulté, plusieurs fois indiquée dans ce travail, de connaître avec exactitude la température réelle de corps, de nature, de formes et de dimensions diverses, dans de semblables circonstances, lorsque la température s'élève de plus en plus au-dessus de la température ambiante. Mais pour des élévations de température d'environ 20 ou 30 degrés, comme celles qui correspondent au degré moyen $\theta = 20^\circ$, l'accord peut être considéré comme aussi satisfaisant que la nature des phénomènes pouvait le faire espérer. Ce sont donc les déterminations correspondant à ce point de l'échelle du thermomètre qui doivent être considérées comme les plus sûres; les autres, correspondant à des degrés plus élevés, présentent quelque incertitude; elles font voir cependant, avec évidence, que les modifications des indices et des vitesses pour un même changement de température vont en croissant à mesure que le degré moyen s'élève, résultat tout à fait analogue à celui que l'on a observé pour les dilatations.

Si l'on considère enfin l'intensité de la double réfraction, c'est-à-dire la séparation plus ou moins grande du rayon ordinaire et du rayon extraordinaire, on sait que ce phénomène est d'autant plus prononcé, que les deux indices de réfraction diffèrent davantage l'un de l'autre. D'après les nombres du dernier tableau, on voit que les deux indices s'affaiblissent à la fois dans le cristal de roche échauffé, mais que c'est l'indice extraordinaire qui diminue le plus rapidement; or, dans ce cristal, qui est positif, l'indice extraordinaire étant représenté par un nombre plus grand que l'indice ordinaire, il en résulte que les valeurs des

deux indices se rapprochent l'une de l'autre en s'affaiblissant, et, par conséquent, que l'intensité de la double réfraction diminue peu à peu dans le cristal de roche à mesure que la température s'élève.

Le spath d'Islande présente en apparence le même phénomène, mais par un mécanisme, en réalité, bien différent ; dans ce cristal, qui est négatif, l'indice extraordinaire est le plus faible, et reçoit un accroissement assez rapide par l'élévation de température, tandis que l'indice ordinaire, qui est le plus fort, augmente d'une quantité presque insensible; les valeurs des deux indices se rapprochent donc encore l'une de l'autre dans le spath d'Islande, mais en s'accroissant au lieu de s'affaiblir, comme dans le cristal de roche.

On avait pensé que cette diminution dans l'intensité de la double réfraction du spath d'Islande pouvait être liée au changement de forme des cristaux, dont les rhomboèdres obtus (de 105° 5′) se rapprochent de la forme cubique pendant l'échauffement ; mais cette explication ne paraît pas conciliable avec les phénomènes présentés par le cristal de roche. La forme primitive attribuée à ce cristal étant aussi un rhomboèdre obtus (de 94° 14′), il résulte des valeurs assignées plus haut aux deux dilatations principales, que la forme de ce rhomboèdre s'éloigne de la forme cubique pendant l'échauffement, et, cependant, la double réfraction s'affaiblit encore, au lieu de s'accroître comme le changement de forme aurait pu le faire présumer.

On voit combien sont singuliers et imprévus la plupart des phénomènes qui se présentent, lorsqu'on étudie la dilatation par la chaleur des corps cristallisés, ainsi que les changements correspondants imprimés à la vitesse de la lumière dans l'intérieur de ces corps. Mais plus il paraît difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, d'apercevoir le lien qui doit unir entre eux ces divers phénomènes, plus il est, peut-être, permis d'espérer qu'une étude semblable, poursuivie avec persévérance sur plusieurs sub-

stances de nature et de propriétés diverses, pourra être féconde en faits nouveaux relatifs à la constitution mécanique des corps, dans ses rapports avec la chaleur et la lumière, ainsi qu'en données numériques propres à servir de base plus certaine aux théories concernant la nature et les propriétés du milieu éthéré dans lequel la lumière se propage à travers les corps transparents.

SECOND MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

14. Dans un premier Mémoire (*) rédigé à une époque où je ne connaissais point les travaux de M. Clausius, j'ai été conduit à un dilemme dont la seconde proposition se rapproche beaucoup du deuxième principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur que ce savant distingué présente sous une forme élégante, après avoir rectifié ce qu'il y avait d'inexact dans son énoncé par Sadi Carnot et Clapeyron (**), à qui la découverte en est due. Toutefois, la différence ne consiste pas seulement en ce que ma manière de l'envisager en montre la *signification mécanique*, ce qui serait beaucoup déjà; mais j'étends ce principe que je nomme principe de l'*égalité de rendement* à toutes les machines thermiques où l'on évite les chutes de chaleur, c'est-à-dire le passage par simple contact ou par rayonnement d'une certaine quantité de chaleur, d'un corps à un autre corps moins chaud. Je n'exige pas, comme M. Clau-

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, février 1864.

(**) Sadi Carnot a publié en 1824 un ouvrage intitulé : *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Clapeyron, dont la perte récente est si vivement sentie, s'est occupé, principalement de 1834 à 1836, du même sujet avec beaucoup de succès, et il eût sans doute fait alors une partie considérable des découvertes ultérieures, si le principe de l'équivalence ne lui eût manqué.

sius, qu'elles soient *réversibles*, qu'elles puissent, comme cela arrive pour la plupart d'entre elles, donner du travail lorsqu'on leur fournit de la chaleur et, par une marche inverse, de la chaleur quand on leur fournit du travail. En écartant cette restriction, j'ai été conduit à donner du second théorème fondamental, sur lequel, comme on le verra, il ne reste plus aujourd'hui aucun doute possible, l'énoncé suivant :

Toutes les machines thermiques périodiques où ne se produit aucune chute de chaleur, fonctionnant entre les mêmes températures, offrent un même rendement, c'est-à-dire donnent le même travail pour une même quantité de chaleur ou la même quantité de chaleur quand on leur fournit le même travail.

Ou encore, ce qui équivaut et rend les applications souvent plus faciles, *Si, dans un assemblage de machines de ce genre, on emploie, en se servant d'un communicateur convenable, la force vive d'un volant pour produire de la chaleur au moyen des unes, et cette chaleur pour rendre, au moyen des autres, de la force vive au volant, ces deux effets contraires sont égaux, et l'appareil, pourvu qu'on néglige les résistances passives, possède la même force vive à la fin de chaque période complète après laquelle les mêmes mouvements se reproduisent dans le même ordre.*

15. Plusieurs démonstrations *à priori* ont été données de ce principe présenté sous une autre forme : aucune ne me paraît valable.

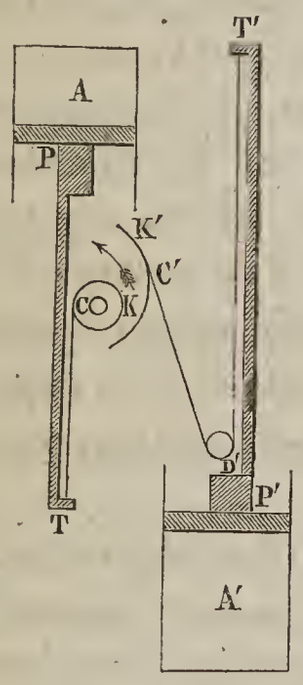
M. Clausius le déduit par des raisonnements rigoureux, d'une vérité qu'il déclare *évidente;* il prend pour axiome qu'on ne peut transporter *mécaniquement* de la chaleur d'un corps dans un corps plus chaud *sans compensation,* sans qu'il y ait en même temps du travail transformé en chaleur ou de la chaleur qui passe du corps où elle se trouve dans un corps moins chaud.

M. Hirn, au contraire, et ceux qui adoptent sa manière

de voir, considèrent le transport *mécanique* de la chaleur dans un corps plus chaud comme un *simple acte;* ils déclarent que la chaleur à 0 degré est aussi bonne que de la chaleur à 100 degrés, si ce n'est que la première peut être plus difficilement utilisable que la seconde dans des circonstances données, ce qui ne fait absolument rien pour l'économie générale de la nature.

16. Pour faire disparaître toute difficulté, je distingue deux cas. En premier lieu, je vais montrer par un exemple qu'avec certaines machines *non périodiques* on peut transporter mécaniquement de la chaleur dans un corps plus chaud que celui où elle se trouve, et cela sans l'accompagnement de l'un des phénomènes indiqués par M. Clausius.

Considérons deux masses gazeuses A et A′ aux tem-



pératures t et $t' > t$ renfermées dans deux corps de pompes dont les pistons sont liés par un communicateur. La tige PT du piston P tend à faire tourner l'axe O dans le sens indiqué par la flèche au moyen d'un fil KCT enroulé sur un cercle, tandis que la tige P′T′ du piston P′ tend à le faire tourner en sens contraire au moyen du fil T′D′C′K′, qui passe sur la poulie fixe D′ et s'enroule sur une came. Si le mouvement s'opère dans le sens indiqué par la flèche,

la tension de A s'amoindrit d'une manière continue et celle de A′ croît; nous supposerons, ce qui est évidemment possible, la came construite de telle sorte qu'il y ait équilibre à chaque instant. Cela posé, un mouvement fini peut être obtenu au moyen d'un travail nul en fin de compte; la masse A effectue alors un travail pendant la marche du piston sur lequel elle agit, et une quantité de chaleur équivalente *disparaît,* pourvu qu'on considère un gaz dans lequel le travail moléculaire est négligeable. En même temps un travail *égal* est transmis par le communicateur à la masse A′, dans laquelle *apparaît* par conséquent une quantité de chaleur *égale* à celle perdue par la masse A. On peut donc affirmer qu'il est possible de *transporter* ou de *faire passer mécaniquement* (*) de la chaleur dans un corps plus chaud sans que *finalement* du travail disparaisse et sans qu'une chute de chaleur accompagne cette ascension.

17. En second lieu, je ferai remarquer que si on applique la proposition de M. Clausius *exclusivement aux machines périodiques,* elle est une conséquence immédiate du principe de l'égalité de rendement avec lequel la supposition contraire est évidemment incompatible. Mais on ne peut la prendre pour *axiome,* en s'appuyant sur ce que nous savons de la *nature* de la chaleur, puisqu'elle n'est pas toujours vraie.

18. Les machines thermiques périodiques étant seules considérées, on ne peut donc déclarer une calorie à 0 degré aussi bonne qu'une calorie à 100 degrés; car, si on ne possède pas de corps plus froid que la glace fondante, on ne peut tirer parti de la première en mécanique, et, si on possède un corps à — 50 degrés, par exemple, la seconde ca-

(*) J'emploie ici, pour la commodité du langage, les expressions reçues, quoique j'admette les critiques dont elles ont été l'objet; la chaleur ne passe pas *véritablement* de A à A′; j'ajoute un adverbe qui rend cette expression moins choquante. Précédemment, j'ai fait usage du mot *chaleur latente* qui, dans l'état actuel de la science, devrait aussi disparaître.

lorie donnera beaucoup plus de travail que la première, sans qu'on puisse produire d'abord l'ascension de celle-ci pour éviter la différence. L'ascension ou la chute d'une quantité de chaleur n'est donc pas un *simple acte* analogue au *transport d'un pendule d'un côté à l'autre de la verticale sans perte d'aucune espèce*. Il est facile, au reste, de calculer la perte due à la chute d'une calorie provenant d'une source à t_3 et qu'on transmet par simple contact à un corps à $t_2 < t_3$; cette perte dépend de la température t_1 du corps le plus froid dont on dispose. Pour en obtenir la valeur, il suffit de remarquer qu'une machine fonctionnant entre les températures t_1 et t_3 donne un travail

$$\frac{\alpha(t_3 - t_1)}{1 + \alpha t_3};$$

tandis que si elle fonctionne entre t_1 et t_2 elle donne seulement

$$\frac{\alpha(t_2 - t_1)}{1 + \alpha t_2}.$$

La perte ou différence est

$$(29) \qquad \frac{\alpha(t_3 - t_2)(1 + \alpha t_1)}{(1 + \alpha t_2)(1 + \alpha t_3)}.$$

19. *Remarque.* — Puisque le rendement des machines thermiques périodiques dans lesquelles on évite toute chute de chaleur est plus grand que celui des autres ou *maximum*, il est naturel de les appeler *machines parfaites*, et comme ce rendement ne devient égal à l'unité que quand la température supérieure est infinie, on en conclut qu'il n'existe pas de machines propres à transformer en travail *toute* la chaleur qu'on leur donne.

20. Les démonstrations *à priori* du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur n'étant pas acceptables, il ne reste que la méthode que j'ai employée dans mon premier Mémoire, et qui consiste à égaler les

rendements des machines thermiques parfaites dans des circonstances très-diverses, puis à constater l'exactitude des équations. Le calcul sert à déduire ainsi, des lois connues, le théorème général qui s'y trouve renfermé, comme en astronomie on tire des lois de Képler le principe de la gravitation universelle. Dans une première approximation j'ai employé les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, malgré leur manque de rigueur, et j'ai négligé dans les gaz le travail mécanique interne, imitant encore en cela les savants qui ont créé la mécanique céleste en négligeant d'abord les perturbations. Depuis quatre ans j'ai fait des applications si nombreuses et si variées, qu'il deviendrait impossible de conserver le moindre doute, quand bien même je n'aurais pas été devancé dans cette carrière par des hommes éminents au mérite desquels je me plais à rendre hommage; elles conduisent toutes à des vérifications qui ne laissent rien à désirer pour une *première approximation*. Le principe de l'égalité de rendement devenu ainsi incontestable doit être maintenant pris pour point de départ, et je vais m'en servir, en tenant compte des petites causes, pour atteindre une approximation plus grande et, dans certains cas, la rigueur absolue (*). D'ailleurs, établir l'exactitude des lois nombreuses obtenues en égalant, dans toutes sortes de circonstances, les rendements de machines variées, ce n'est autre chose que constater de nouveau la vérité du principe même.

Je diviserai ce travail en trois parties :

Dans la première, je considérerai les corps quand ils ne changent point d'état;

Dans la seconde, les corps quand ils changent d'état physique ou chimique;

Et, dans la troisième, les corps dont les molécules, au

(*) Ce Mémoire contient une grande partie des travaux que j'ai présentés à l'Académie depuis quatre ans.

lieu de ne prendre jamais que des vitesses insensibles, comme dans les deux premières parties, acquièrent à certains moments des forces vives dont il est indispensable de tenir compte.

PREMIÈRE PARTIE.

CORPS NE CHANGEANT POINT D'ÉTAT.

21. Quand on étudie un corps qui, dans les circonstances où on le place, n'éprouve pas de changement d'état et ne subit aucune altération permanente, il suffit de faire connaître deux des trois quantités suivantes :

Le volume x du kilogramme en mètres cubes,
La tension h en mètres de mercure,
La température t;

par exemple, tout ce qui le concerne à chaque instant est déterminé par x et t. Si, partant de l'état (xt), il y revient, après s'en être écarté plus ou moins, toutes les quantités qui s'y rapportent reprennent les mêmes valeurs; elles sont fonction de x et t. On peut donc poser

$$h = f(xt), \tag{30}$$

$$c = \mathrm{F}(xt), \tag{31}$$

et représenter le travail mécanique interne pendant le passage de (xt) à $(x_1 t_1)$, par $\varphi(xt) - \varphi(x_1 t_1)$. c désignera désormais la limite du rapport de la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température à l'accroissement de température, abstraction faite de la chaleur transformée en travail interne ou externe, c'est la capacité vraie.

22. Considérons un assemblage de machines thermiques parfaites, liées par un communicateur convenable avec un volant animé d'une grande force vive, et disposées de manière à pouvoir les unes donner de la chaleur, quand on leur fournit du travail, et les autres du travail, quand on

leur fournit de la chaleur; supposons que la plus basse des deux températures entre lesquelles elles fonctionnent soit la même pour toutes, et désignons-la par t_1. Le corps de pompe de l'une d'entre elles contient 1 kilogramme du corps qu'on veut étudier; il est d'abord à l'état $x_1 t_1$, et la pression est la même dans tous les sens.

1° Chauffons à volume constant jusqu'à la température t_2 au moyen de quantités de chaleur élémentaires capables d'élever la température et d'équivaloir au travail interne; elles ont pour valeur

$$\left[F(x_1 t) + \frac{d\varphi(x_1 t)}{E\,dt}\right] dt,$$

et leur production par les machines accessoires fait perdre au volant une force vive correspondant à un nombre de calories

$$\left[F(x_1 t) + \frac{d\varphi(x_1 t)}{E\,dt}\right] R\,dt;$$

en tout

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[F(x_1 t) + \frac{d\varphi(x_1 t)}{E\,dt}\right] R\,dt.$$

Dans une première approximation j'ai trouvé pour R la valeur $\frac{\alpha(t - t_1)}{1 + \alpha t}$; mais ici cette quantité doit être considérée comme une fonction inconnue de t et t_1, qu'on sait être la même pour toutes les machines thermiques parfaites.

Le réservoir à t_1 fournit la chaleur transportée mécaniquement

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[F(x_1 t) + \frac{d\varphi(x_1 t)}{E\,dt}\right] (1 - R)\,dt.$$

2° Comprimons à température constante t_2 pour atteindre l'état $(x_2 t_2)$, x_2 étant arbitraire et indépendant de t_2; désignons par R_2 ce que devient R quand on y change t

en t_2; à chaque instant la machine principale fait perdre au volant l'équivalent de $-\frac{P}{0,76E} f(xt_2)\,dx$ calories, et les machines accessoires en utilisant cette chaleur, ainsi que celle $-\frac{d\varphi(xt_2)}{E\,dx}dx$ qui provient du travail interne, lui donnent

$$-\left[\frac{P}{0,76E} f(xt_2) + \frac{d\varphi(xt_2)}{E\,dx}\right] R_2\,dx.$$

La perte finale équivaut à

$$-\int_{x_1}^{x_2} \frac{P}{0,76E} f(xt_2)(1 - R_2)\,dx + \int_{x_1}^{x_2} \frac{d\varphi(xt_2)}{E\,dx} R_2\,dx.$$

Le réservoir à t_1 reçoit la chaleur déplacée mécaniquement

$$-\int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{P}{0,76E} f(xt_2) + \frac{d\varphi(xt_2)}{E\,dx}\right](1 - R_2)\,dx.$$

3° Refroidissons à volume constant x_2. La chaleur élémentaire utilisée au moyen des machines accessoires a pour expression

$$-\left[F(x_2t) + \frac{d\varphi(x_2t)}{E\,dt}\right] dt.$$

Le volant reçoit l'équivalent de

$$-\int_{t_2}^{t_1} \left[F(x_2t) + \frac{d\varphi(x_2t)}{E\,dt}\right] R\,dt;$$

le réservoir à t_1 reçoit

$$-\int_{t_2}^{t_1} \left[F(x_2t) + \frac{d\varphi(x_2t)}{E\,dt}\right](1 - R)\,dt.$$

4° Dilatons, pour revenir à l'état (x_1t_1), en maintenant la température constante au moyen du réservoir de

chaleur à t_1; le volant reçoit l'équivalent de

$$\int_{x_2}^{x_1} \frac{P}{0,76\,E} f(xt_1)\,dx,$$

et le réservoir à t_1 donne

$$\int_{x_2}^{x_1} \frac{P}{0,76\,E} f(xt_1)\,dx + \int_{x_2}^{x_1} \frac{d\varphi(xt_1)}{E\,dx}\,dx.$$

23. La période étant complète, la somme algébrique des gains du volant doit être nulle et, d'après le principe de l'équivalence, il en est de même pour le réservoir à t_1. Cela fournit deux équations dont la somme se réduit à

$$(32) \qquad \int_{t_1}^{t_2} [F(x_2 t) - F(x_1 t)]\,dt = 0,$$

ce qui prouve que la fonction F ne contient pas le volume, c'est-à-dire que *la capacité vraie c est constante ou fonction de la température seulement*. Si l'on ne perd pas de vue ce théorème, les deux relations rentrent l'une dans l'autre, et il suffit de conserver la seconde dans laquelle les termes qui contiennent la capacité se détruisent, ce qui la réduit à

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} &\int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{d\varphi(x_1 t)}{dt} - \frac{d\varphi(x_2 t)}{dt} \right] (1 - R)\,dt \\ &= \frac{P}{0,76} \int_{x_1}^{x_2} [f(xt_1) - (1 - R_2) f(xt_2)]\,dx \\ &\quad + \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{d\varphi(xt_1)}{dx} - (1 - R_2) \frac{d\varphi(xt_2)}{dx} \right] dx; \end{aligned} \right.$$

x_2 et t_2 étant arbitraires et indépendants, on peut différentier successivement par rapport à t_2 et x_2, en suppri-

mant les accents désormais inutiles, il vient

$$(33\ bis)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d\varphi(xt)}{dt} - \frac{d\varphi(x_1 t)}{dt} \\ &= \frac{P}{0,76}\int_{x_1}^{x}\left[\frac{df(xt)}{dt} - \frac{R'}{1-R}f(xt)\right]dx \\ &+ \int_{x_1}^{x}\left[\frac{d^2\varphi(xt)}{dx\,dt} - \frac{R'}{1-R}\cdot\frac{d\varphi(xt)}{dx}\right]dx, \end{aligned}\right.$$

$$(34)\qquad \frac{d\varphi(xt)}{dx} = \frac{P}{0,76}\left[\frac{1-R}{R'}\frac{dh}{dt} - h\right].$$

24. Ces équations prouvent que la fraction $\frac{R'}{1-R}$ ne contient pas t_1; on peut donc poser

$$\frac{R'}{1-R} = \frac{\psi' t}{\psi t},$$

et l'intégration donne

$$1 - R = \frac{\psi_1 t_1}{\psi t}.$$

ψ_1 et ψ ne sont d'ailleurs pas deux fonctions différentes; il est facile de le faire voir en concevant qu'on utilise une calorie provenant d'une source à la température t_3, au moyen d'une machine fonctionnant entre t_3 et t_1, puis au moyen d'une machine formée : 1° d'une partie qui reçoit d'abord la calorie et fonctionne entre t_3 et une température $t_2 < t_3$; 2° d'une partie qui fonctionne entre $t_2 > t_1$ et t_1; celle-ci sert à utiliser la chaleur non convertie en travail et transportée mécaniquement par la première dans le réservoir à t_2. D'après le principe de l'égalité de rendement, le travail obtenu dans les deux cas est le même, et il en résulte l'équation

$$1 - \frac{\psi_1 t_1}{\psi t_3} = 1 - \frac{\psi_1 t_2}{\psi t_3} + \frac{\psi_1 t_2}{\psi t_3}\left[1 - \frac{\psi_1 t_1}{\psi t_2}\right],$$

qui donne, après réduction,

$$\psi_1 t_2 = \psi t_2;$$

ainsi $1 - R$ est de la forme $\frac{\psi t_1}{\psi t}$.

25. La fonction ψ ne peut évidemment être déterminée qu'après la définition des températures; pour éviter toute difficulté, je ne me servirai point des températures absolues, comme on l'a souvent fait dans la théorie mécanique de la chaleur, sans les préciser suffisamment. Je conserverai les degrés 0 et 100 généralement en usage, et j'emploierai, pour la détermination des autres températures, les forces élastiques que prend un gaz simple, l'hydrogène par exemple, quand son volume reste *constant*. On a alors, par définition,

$$h = h_0(1 + \alpha' t), \tag{35}$$

et $\frac{d^2 h}{dt^2} = 0$. L'équation (34) appliquée à ce gaz et différentiée par rapport à t donne, en tenant compte de ce que le travail interne dépend alors du volume seul, la relation

$$\frac{\psi t}{(\psi' t)^2} \psi'' t = 0;$$

on en conclut

$$\psi'' t = 0,$$

puis, en appelant A et αA les constantes

$$\psi t = A(1 + \alpha t),$$

et de là résulte

$$(1 - R) = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}. \tag{36}$$

L'équation (34) devient, en lui conservant sa généralité,

$$\frac{d\varphi(xt)}{dx} = \frac{P}{0,76}\left[\frac{1 + \alpha t}{\alpha} \cdot \frac{dh}{dt} - h\right]. \tag{37}$$

26. Si on la différentie par rapport à t, on trouve pour tous les corps dans lesquels le travail interne dépend du volume seul, la relation

$$(37\ bis) \qquad \frac{d^2 h}{dt^2} = 0,$$

d'où l'on conclut que $\frac{dh}{dt}$ est fonction du volume seul, et que l'équation (37) contient la loi suivante :

Dans toutes les substances de cette classe, considérées à volume constant, les variations de force élastique sont proportionnelles aux variations de température.

On peut donc les employer indifféremment pour la construction du thermomètre, mais en pratique il serait au moins très-difficile d'utiliser les liquides en les empêchant de se dilater comme l'exige la définition.

27. Lorsqu'on élimine $\frac{d\varphi}{dx}$ entre (37) et (33 *bis*), on obtient l'équation

$$\frac{d\varphi(xt)}{dt} - \frac{d\varphi(x_1 t)}{dt} = \frac{P(1+\alpha t)}{0,76\alpha} \int_{x_1}^{x} \frac{d^2 f(xt)}{dt^2} dx,$$

qui, en désignant par $\gamma(xt)$ l'intégrale $\int \frac{d^2 f(xt)}{dt^2} dx$, peut être mise sous la forme

$$\frac{d\varphi(xt)}{dt} - \frac{P(1+\alpha t)}{0,76\alpha} \gamma(xt) = \frac{d\varphi(x_1 t)}{dt} - \frac{P(1+\alpha t)}{0,76\alpha} \gamma(x_1 t),$$

et, comme le premier membre ne contient pas x_1, on voit que le second est fonction de t seul, et on a

$$(38) \qquad \frac{d\varphi(xt)}{dt} = \frac{P(1+\alpha t)}{0,76\alpha} \int \frac{d^2 h}{dt^2} dx + \lambda(t).$$

Comme vérification des calculs, on peut s'assurer que les valeurs de $\frac{d^2\varphi(xt)}{dx\,dt}$, $\frac{d^2\varphi(xt)}{dt\,dx}$ tirées de (37) et (38) sont bien

les mêmes. D'ailleurs, en portant $\frac{d\varphi}{dx}$ et $\frac{d\varphi}{dt}$ dans (33), on arrive à une identité, ce qui prouve que le principe de l'égalité de rendement, appliqué dans ces circonstances, ne peut donner rien de plus.

Il est facile d'obtenir une seconde expression de la dérivée partielle du travail interne par rapport à la température, il suffit d'exprimer que la chaleur $c'dt$, nécessaire pour élever la température de dt sous pression constante h, se compose de trois parties :

1° La chaleur cdt, qui sert à élever véritablement la température ;

2° La chaleur $\frac{Phdx}{0,76E}$ transformée en travail externe ;

3° La chaleur $\frac{d\varphi(xt)}{Edx}dx + \frac{d\varphi(xt)}{Edt}dt$ transformée en travail interne ; cela conduit à l'équation

$$(39) \quad Ec'dt = Ecdt + \frac{P}{0,76}hdx + \frac{d\varphi(xt)}{dx}dx + \frac{d\varphi(xt)}{dt}dt.$$

Mais la pression devant demeurer constante, cette relation n'est acceptable qu'autant qu'on y introduit cette restriction, en faisant

$$(40) \qquad \frac{dh}{dx}dx + \frac{dh}{dt}dt = 0,$$

et éliminant dx, ce qui donne

$$\frac{d\varphi(xt)}{dt} = E(c' - c) + \left[Ph + \frac{d\varphi(xt)}{dx}\right]\frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)}{\left(\frac{dh}{dx}\right)}.$$

Alors la relation cherchée s'obtient en substituant ici la valeur (37) de $\frac{d\varphi(xt)}{dx}$, et il vient

$$(41) \qquad \frac{d\varphi(xt)}{dt} = E(c' - c) + \frac{P(1 + \alpha t)}{0,76\alpha} \cdot \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)^2}{\left(\frac{dh}{dx}\right)}.$$

La comparaison de (41) et (38) conduit à une expression remarquable de la capacité à pression constante

$$(42)\qquad c' = \frac{P(1+\alpha t)}{0,76\,E\alpha}\left[\int \frac{d^2h}{dt^2}\,dx - \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)^2}{\left(\frac{dh}{dx}\right)}\right] + \lambda_1 t.$$

Cette quantité serait indépendante du volume si l'on avait

$$(42\,bis)\qquad \frac{d^2h}{dt^2} = \frac{d}{dx}\left[\frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)^2}{\left(\frac{dh}{dx}\right)}\right].$$

28. Afin de rendre plus faciles certaines applications numériques, il est bon d'introduire, au lieu des dérivées partielles de la pression, les coefficients de dilatation et de compressibilité. Si on appelle α' la limite du rapport de l'accroissement de l'unité de volume sous pression constante à l'accroissement de température et β la limite à température constante du rapport de l'accroissement de volume à l'accroissement de la pression exprimée en atmosphère, on a

$$(43)\qquad \frac{dh}{dt} + \alpha' x \frac{dh}{dx} = 0,$$

$$(44)\qquad \frac{dh}{dx} = -\frac{0,76}{\beta x},$$

et par suite

$$(45)\qquad \frac{dh}{dt} = \frac{0,76\alpha'}{\beta}.$$

En substituant ces valeurs dans les formules (34) et (41), elles deviennent

$$(46)\qquad \frac{d\varphi(xt)}{dx} = \frac{P(1+\alpha t)\alpha'}{\alpha\beta} - \frac{Ph}{0,76},$$

$$(47)\qquad \frac{d\varphi(xt)}{dt} = E(c'-c) - \frac{P(1+\alpha t)\alpha'^2 x}{\alpha\beta}.$$

ATTRACTION AU CONTACT.

29. La dérivée du travail mécanique interne par rapport au volume peut être envisagée sous un autre point de vue très-remarquable. Concevons dans le corps considéré deux sections planes parallèles comprenant une couche très-mince, d'épaisseur $\Delta x'$ qui devient $\Delta x'(1+\varepsilon)$ lorsque le volume x devient $x+dx$ à température constante. Pendant sa dilatation cette tranche surmonte l'attraction mutuelle des deux parties du corps qu'elle sépare, et cette attraction décroît dans le passage de $\Delta x'$ à $\Delta x'(1+\varepsilon)$. Soit A_1 kilogrammes sa valeur moyenne par millimètre carré et A la limite de A_1 quand $\Delta x'$ tend vers 0; on sait que l'étendue du corps dans le sens perpendiculaire à la couche est indifférente pourvu qu'elle dépasse la sphère d'action sensible. Considérons maintenant un cube

$$\Delta x' \Delta y' \Delta z'$$

et évaluons le travail qui accompagne la dilatation en supposant le corps homogène dans toutes les directions. Pendant que $\Delta x'$ devient $\Delta x'(1+\varepsilon)$, il s'opère un travail qui a pour expression

$$1000000 A_1 \varepsilon \Delta x' \Delta y' \Delta z';$$

pendant l'accroissement de $\Delta y'$, la force est

$$1000000 A_1 \Delta z' \Delta x'(1+\varepsilon)$$

et le chemin parcouru $\varepsilon \Delta y'$; on a donc pour l'expression du travail

$$1000000 A_1 \varepsilon \Delta x' \Delta y' \Delta z'(1+\varepsilon).$$

Enfin l'accroissement de $\Delta z'$ produit un travail

$$1000000 A_1 \varepsilon \Delta x' \Delta y' \Delta z'(1+\varepsilon)^2,$$

ce qui donne pour total relatif au cube

$$1000000 A_1 \Delta x' \Delta y' \Delta z'(3\varepsilon + 3\varepsilon^2 + \varepsilon^3),$$

et pour le travail exécuté dans le corps entier

$$1000000\,A_1 x(3\varepsilon + 3\varepsilon^2 + \varepsilon^3) \quad \text{ou} \quad 1000000\,A_1 dx,$$

car ε est le coefficient d'accroissement en longueur. Cette quantité est trop faible puisqu'il s'effectue aussi du travail dans l'intérieur des cubes ; mais on obtiendra évidemment la valeur exacte de $\frac{d\varphi(xt)}{dx}\,dx$ si l'on fait décroître $\Delta x'$ jusqu'à o, ce qui ne change point le facteur dx et exige qu'on remplace A_1 par A. Ainsi se trouve démontré le théorème suivant :

La dérivée partielle du travail mécanique interne prise par rapport au volume égale *l'attraction par mètre carré qu'exercent l'une sur l'autre les deux portions du corps situées de part et d'autre d'une même section.*

30. Quand il s'agit des solides et des liquides, le second terme de la valeur trouvée précédemment (46) pour cette quantité est négligeable, et l'on a

$$(48) \qquad 1000000\,A = \frac{P(1 + \alpha t)\alpha'}{\alpha\beta};$$

mais le raisonnement qui sert à établir la valeur de A montre que l'on doit changer le signe du second membre lorsqu'il arrive, comme pour l'eau entre o et 4 degrés, qu'un accroissement de volume correspond, à cause d'une variation dans le groupement moléculaire, à un travail négatif. Au maximum de densité quand il existe, dx devient du second ordre, la formule doit être abandonnée, puisqu'elle a été obtenue en négligeant les autres termes de cet ordre.

La valeur de β étant inconnue pour la plupart des corps, on peut la remplacer par $\frac{P}{1000000\,Q}$ et on a l'expression souvent plus commode de l'attraction au contact au moyen

du coefficient d'élasticité

$$(49) \qquad A = \frac{(1 + \alpha t)\alpha'}{\alpha} Q.$$

Aux températures ordinaires on peut négliger le facteur $1 + \alpha t$ et adopter la formule

$$(50) \qquad A = \frac{\alpha}{\alpha} Q,$$

qui conduit à la loi suivante :

Le rapport de l'attraction au contact au coefficient d'élasticité égale le rapport du coefficient de dilatation actuel au coefficient limite relatif à l'état de gaz parfait. On verra plus loin que $\alpha = 0,003645$ n'est autre que ce dernier coefficient. Voici un tableau qui renferme quelques applications relatives à des solides :

NOMS.	$\frac{\alpha'}{3}$	Q	A	POIDS PRODUISANT LA RUPTURE subite.	POIDS PRODUISANT LA RUPTURE lente.		$\frac{9000}{E\alpha}\left(\frac{\alpha'}{3}\right)^2 \frac{Q}{D}$ ou $c'_r - c$
Or.....	0,000015	8000	99	28	27	3,5	0,0005
Argent....	0,000019	7400	116	29,6	29	3,9	0,0014
Cuivre.....	0,000017	12000	168	41	40,3	4,1	0,0022
Platine....	0,000009	15600	116	35	34,1	3,2	0,00034
Fer.....	0,000012	18600	183	65	61	2,8	0,0019
Acier.....	0,0000115	18000	170	99	70	1,7	
Palladium..	0,000010	10290	85	27,2		3,1	
Laiton.....	0,000019	9000	141				

L'avant-dernière colonne contient le rapport du poids qui mesure l'attraction au poids qui produit la rupture subite, et l'on voit que ce dernier est constamment moindre. Dans les circonstances ordinaires, il y a équilibre entre la force expansive due à la chaleur et la pression externe augmentée de l'attraction dont la valeur n'avait pas encore été

calculée. Un changement de pression très-faible suffit pour amener un changement de volume après lequel l'équilibre se rétablit par suite de l'inégalité des variations des deux autres forces. *A priori* il paraît naturel d'admettre que la force expansive due à la chaleur devient nulle au moment de la rupture et, comme la pression est ici négligeable, on peut être surpris de ne pas trouver les mêmes valeurs pour les poids qui mesurent l'attraction et la résistance à la rupture. Toutefois, quand bien même l'égalité théorique serait démontrée au lieu d'être simplement probable, la difficulté qui se présente ne serait pas sérieuse, car il est impossible de déterminer expérimentalement le poids capable de produire une rupture véritablement subite ; il arrive, au contraire, toujours que la rupture des filets est successive, et qu'elle exige une force moindre : la preuve en est dans le fait bien connu de la rupture lente obtenue par un poids plus faible. Il est à remarquer d'ailleurs que le rapport approche de l'unité à mesure qu'on considère des corps dont les propriétés physiques entraînent une solidarité plus complète entre les filets accolés. Pour l'acier on aurait la valeur 1,1 qui indique une égalité presque parfaite si on exprimait β en fonction de Q au moyen de la formule de M. Poisson au lieu d'employer, comme je l'ai fait, celle de M. Wertheim.

Dans les liquides la liaison entre les filets fait défaut presque complétement; aussi le rapport des deux forces comparées croît-il énormément comme le montre le tableau suivant relatif à des corps de ce genre pris à la température 0 degré.

NOMS.	β	α'	A	$\frac{P}{1000\,E\,\alpha} \cdot \frac{\alpha'^2}{D\beta}$ ou $c'_1 - c$
Eau à 100 degrés.....	0,000047?	0,00086	70,8	0,1033
Éther.....	0,000111	0,001513	38,6	0,1884
Alcool.....	0,000083	0,00105	35,9	0,1091
Esprit-de-bois...	0,000091	0,00118	36,8	0,1244
Chloroforme.....	0,000062	0,00111	50,8	0,0871
Essence de térébenthine.	0,000073	0,0007	27,2	0,05
Mercure.....	0,0000035	0,00018	146	0,0044
Sulfure de carbone.....	0,0000835	0,0012	40,7	0,088

La résistance de l'eau à la rupture a été mesurée par Gay-Lussac, qui l'a trouvée extrêmement faible; en laissant tomber des gouttes de ce liquide par un tube effilé et comparant au microscope le diamètre du cercle suivant lequel s'opérait la rupture, avec le diamètre de la goutte, je suis arrivé à un résultat plus que décuple de celui que la science doit à ce savant illustre. Le rapport des deux forces à considérer est cependant encore très-grand, et cela tient probablement, comme je l'ai dit plus haut, à l'impossibilité d'obtenir une séparation simultanée pour tous les éléments du cercle de gorge. Au reste, je considère comme à peu près certain que les données au moyen desquelles les deux tableaux ont été calculés ne sont pas toutes assez exactes pour qu'il y ait lieu à voir dans plusieurs des résultats qu'ils renferment, autre chose que des nombres provisoires.

THÉORIE DES FLUIDES ÉLASTIQUES.

31. Dans les gaz et dans les vapeurs l'attraction au contact est très-faible; s'ils sont simples, elle est fonction du volume seul; s'ils sont composés, les changements de volume et de température peuvent rendre la combinaison

plus ou moins intime : un travail chimique constitue alors en partie le travail interne. En différentiant l'équation (37) par rapport à t, on en tire

$$(51)\quad \frac{d^2h}{dt^2} = \frac{0,76\alpha}{P(1+at)}\frac{d^2\varphi(xt)}{dxdt} = \frac{0,000000268}{1+dt}\frac{d^2\varphi(xt)}{dxdt}.$$

Dans les gaz simples $\frac{d\varphi(xt)}{dx}$ étant fonction du volume seul, $\frac{d^2\varphi(xt)}{dxdt}$ est nul. Dans les gaz composés, cette dérivée *seconde* est toujours *très-petite*, comme on le verra plus loin ; si on considère de plus la valeur du coefficient qui l'accompagne, on est conduit à négliger entièrement le deuxième membre de l'équation ; il est donc permis d'étendre à ce cas la conséquence du § 26 et de considérer $\frac{dh}{dt}$ comme une fonction du volume seul qu'on peut représenter, a désignant une constante, par $\frac{a}{x+\psi x}$; alors l'équation (37) devient

$$(52)\qquad h = \frac{a(1+\alpha t)}{x+\psi x} - \frac{0,76}{P}\cdot\frac{d\varphi(xt)}{dx}.$$

Les belles expériences de M. Regnault sur la compressibilité des gaz prouvent que la loi de Mariotte est la loi limite. Si l'on fait croître x suffisamment, $\frac{0,76}{P}\cdot\frac{d\varphi(xt)}{dx}$ devient négligeable, et la fonction $x+\psi x$ tend vers x. Cette remarque conduit à développer ψx suivant les puissances négatives de x, il vient

$$(53)\quad h = \frac{a(1+\alpha t)}{x+b+b_1x^{-1}+b_2x^{-2}+\ldots} - \frac{0,76}{P}\cdot\frac{d\varphi(xt)}{dx}.$$

L'approximation assez grande donnée par la loi de Mariotte, que des observateurs habiles ont crue exacte pendant longtemps, prouve que les coefficients b, b_1, b_2...

sont très-petits; il y a donc lieu à négliger tous les termes du dénominateur, excepté les deux premiers, dès que les volumes cessent d'être très-petits eux-mêmes : cela réduit l'expression de h à

$$(54) \qquad h = \frac{a(1+\alpha t)}{x+b} - \frac{0,76}{P}\frac{d\varphi(xt)}{dx},$$

et si la valeur de x est assez grande pour qu'il y ait lieu à négliger aussi le dernier terme, la formule devient plus simple encore

$$(55) \qquad h = \frac{a(1+\alpha t)}{x+b}.$$

Il est commode de changer la forme des constantes et d'écrire

$$(56) \qquad \frac{h}{0,76} = \frac{1+c_0}{\frac{x}{x_0}+c_0}(1+\alpha_1 t).$$

x très-grand redonne bien la loi de Mariotte comme cela doit être; mais avant que c_0 soit négligeable en présence de $\frac{x}{x_0}$, on est conduit à une loi différente que j'énonce ainsi :

A température constante et en prenant pour unité le volume dans les circonstances normales, les forces élastiques d'une masse gazeuse sont en raison inverse des volumes, tous augmentés d'une quantité constante qui les complète et que j'appelle covolume. (Annales de Chimie et de Physique, février 1864.)

32. Il n'est pas permis d'affirmer que, réciproquement, si les expériences faites sur un gaz entre certaines limites prouvent qu'il suit la loi des covolumes, l'attraction au contact est négligeable entre les mêmes limites; car on doit craindre que son expression puisse entrer dans le premier terme en altérant c_0, x_0 et α, tout en donnant en-

core autant de précision que les expériences actuelles. On aurait alors pour valeur du premier terme du second membre de l'équation (56)

$$\frac{0,76\,(1+c_0)}{\frac{x}{x_0}+c_0}(1+\alpha t);$$

pour valeur expérimentale de h,

$$\frac{0,76\,(1+c'_0)}{\frac{x}{x'_0}+c'_0}(1+\alpha' t),$$

et, par suite, pour valeur du dernier terme,

$$(57)\quad \frac{0,76}{\mathrm{P}}\frac{d\varphi(xt)}{dx}=\frac{0,76(1+c'_0)}{\frac{x}{x_0}+c_0}(1+\alpha t)-\frac{0,76(1+c'_0)}{\frac{x}{x'_0}+c'_0}(1+\alpha' t).$$

Cela équivaut, en négligeant les quantités très-petites, à dire que $\frac{d\varphi(xt)}{dx}$, développé suivant les puissances négatives et entières de x et limité aux trois premiers termes en x^{-1}, x^{-2} et x^{-3}, pourrait, par le choix des coefficients, donner des valeurs calculées conformes aux indications de l'expérience. Comme on ne peut guère douter que cette expression de l'attraction au contact dans les gaz, considérée comme formule empirique, ne soit suffisante pour représenter les résultats obtenus jusqu'ici, on est conduit à admettre que la loi des covolumes doit se vérifier expérimentalement pour des volumes qui laissent encore à l'attraction au contact des valeurs très-appréciables; mais alors la constante du binôme de dilatation n'est plus tout à fait la même; c'est pour cela que dans l'équation (56) je l'ai distinguée de α par un indice qu'on ne peut supprimer à moins qu'on ne sache que $\frac{d\varphi(xt)}{dx}$ est négligeable ou n'altère que c_0 et x_0. Si on définit *gaz parfaits* les fluides

élastiques dans lesquels le travail mécanique interne est négligeable, il faut donc considérer la loi des covolumes comme nécessaire et non suffisante pour caractériser cet état. C'est au moyen du refroidissement éprouvé par les gaz dans leur expansion *sans travail externe* qu'on peut trancher cette question, qu'on peut voir si la valeur de $\frac{0,76}{P}\frac{d\varphi(xt)}{dx}$, dans des circonstances données, correspond à une erreur de h insensible, inférieure par exemple à un dixième de millimètre, ce pourquoi il faut environ

$$\frac{d\varphi(xt)}{dx} = \frac{4}{3}. \tag{58}$$

D'ailleurs, cette quantité peut être négligeable par rapport à h variant dans des limites très-éloignées, puis cesser de l'être quand h atteint des valeurs extrêmement petites pour lesquelles la loi des covolumes, qui devient la loi de Mariotte, peut s'écarter beaucoup de l'exactitude.

33. La loi des covolumes devant s'appliquer, comme le démontre le paragraphe précédent, à chaque gaz entre des limites très-éloignées, il est nécessaire d'en étudier les principales conséquences.

Quand on tire de l'équation (56) successivement les valeurs de h et de h' correspondantes aux volumes x et $\frac{x}{2}$ à la même température, pour les mettre dans la fonction de M. Regnault, et qu'on néglige le carré de c_0 qui est généralement insensible, on trouve la formule

$$\frac{\dfrac{x}{\left(\dfrac{x}{2}\right)}}{\dfrac{h'}{h}} - 1 = \frac{c_0 x_0}{x + c_0 x_0} = \frac{c_0 x_0}{x}, \tag{59}$$

qui montre que cette fonction ne serait nulle, comme le veut la loi de Mariotte, que si le covolume était négli-

geable. La valeur algébrique $\frac{c_0 x_0}{x}$ des résultats par lesquels M. Regnault a mis en évidence l'inexactitude de cette loi montre qu'ils doivent être :

1° Inversement proportionnels aux volumes.
2° Indépendants de la température.

D'après la dernière de ces lois, si, sous la température 0 degré, on fait prendre à un gaz deux volumes, l'un double de l'autre, et qu'on divise le quotient de ces volumes par le rapport inverse des forces élastiques observées, le résultat surpassera l'unité autant que si l'on avait fait prendre les deux mêmes volumes à cette masse gazeuse à la température de 100 degrés.

34. Lorsqu'un gaz suit la loi des covolumes et que le travail interne y est négligeable, si on le porte de 0 à 100 degrés *à pression constante* h, l'équation (56) donne, en appelant suivant l'usage $1 + 100\alpha'$ le rapport du volume à 100 degrés au volume à 0 degré,

$$(60) \qquad \alpha' - \alpha = \frac{h}{0,76} c_0 \alpha,$$

et l'on voit que, h tendant vers 0, α' tend vers α. Ce dernier nombre, qui n'a pas encore été déterminé jusqu'ici, est donc le coefficient de dilatation limite pour une densité qui tend vers 0.

Quand on fait passer de 0 à 100 degrés *à volume constant* un gaz dans lequel le travail interne est fonction du volume seul, l'équation (52) donne, en appelant α' le coefficient de dilatation,

$$(61) \qquad \alpha' - \alpha = \frac{0,76}{P h_0} \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx} \alpha.$$

Cela montre que α peut encore être défini coefficient de dilatation limite d'un gaz pris à volume constant lorsque le travail mécanique interne devient négligeable. D'ailleurs α

peut aussi être tiré de cette dernière formule employée sans restriction, pourvu que l'on détermine $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ par des expériences propres à faire connaître sa valeur avec une approximation suffisante. M. Regnault n'ayant point encore publié ses recherches sur l'expansion des gaz dans un calorimètre sans travail externe, je me bornerai à la détermination de α au moyen des coefficients de dilatation de l'air à volume constant donnés par lui à la page 110 du tome Ier de la relation de ses expériences, et à une vérification obtenue au moyen du tableau de la page 112 relatif à l'acide carbonique.

35. Il est facile, à l'aide du tableau de la page 110, d'obtenir une formule empirique qui donne les valeurs de α' correspondantes à chaque tension prise à 0 degré pour point de départ. Trois termes m'ont donné une approximation satisfaisante, je me suis donc arrêté à l'expression

$$\alpha' = \alpha + A h_0 - B h_0^2, \tag{62}$$

et j'ai déterminé les trois coefficients au moyen des valeurs de α' correspondantes aux valeurs suivantes de h_0 en millimètres

109,72, 760, 3655,56,

ce qui m'a fourni

$\alpha = 0,00364511 6$; $\log A = \overline{8},4538710$; $\log B = \overline{12},4757841$.

Les résultats calculés s'accordent bien avec ceux des expériences.

h_0	α' par expérience.	α' calculé.	DIFFÉRENCES.
109,72	0,0036482	0,0036482	0
174,36	0,0036513	0,00364998	+ 0,0000013
266,06	0,0036542	0,00365247	+ 0,0000017
374,67	0,0036587	0,00365535	+ 0,0000033
375,23	0,0036572	0,00365536	+ 0,0000018
760,00	0,0036650	0,0036650	0
1678,40	0,0036760	0,00368442	— 0,0000084
1692,53	0,0036800	0,00368468	— 0,0000047
2144,18	0,0036894	0,00369235	— 0,0000029
3655,56	0,0037091	0,0037091	0

La limite cherchée, quand h_0 tend vers 0, est donc

$$\alpha = 0,003645;$$

du moins il y a lieu à adopter ce nombre jusqu'à ce qu'on ait déterminé l'influence de la condensation des gaz par les surfaces pour laquelle les corrections n'ont pas été faites (M. Malaguti et moi, nous avons commencé en commun des expériences dans ce but).

Pour l'acide carbonique la même valeur de α employée avec

$$\log A = \overline{8},7664542 \quad \text{et} \quad \log B = \overline{13},5943804,$$

donne aussi un accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales de α' et les valeurs calculées, et on a ainsi une vérification.

h_0	α' par expérience.	α' calculé.	DIFFÉRENCES.
758,47	0,0036856	0,00368964	— 0,000004
901,09	0,0036943	0,00369806	— 0,000004
1742,73	0,0037523	0,00374809	+ 0,000004
3589,07	0,0038598	0,00385980	0

36. Après la correction faite pour l'action condensante des surfaces, les valeurs de α' à volume constant permettront de calculer l'attraction au contact $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ dans les gaz où, comme dans l'air que je prends pour exemple, elle est fonction du volume seul. Les équations (52) et (35) comparées entre elles donnent, en supprimant l'indice de h_0 désormais inutile,

$$(63) \qquad \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{Ph(\alpha' - \alpha)}{760\alpha},$$

et, en substituant la valeur (62) de $\alpha' - \alpha$, il vient

$$(64) \qquad \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{P}{760\alpha}(Ah^2 - Bh^3).$$

Si on multiplie par la différentielle de

$$(65) \qquad x = \frac{760}{1,3h},$$

et qu'on intègre, on trouve

$$(66) \qquad \varphi(x_2) - \varphi(x_1) = \frac{P(h_1 - h_2)}{1,3\alpha}\left[A - \frac{B}{2}(h_1 + h_2)\right].$$

Il suffit de diviser par EC ou $\frac{P\alpha}{1,3(k-1)}$, équation (5), pour obtenir la variation de température,

$$(67) \qquad \Delta t = \frac{(k-1)(h_1 - h_2)}{\alpha}\left[A - \frac{B}{2}(h_1 + h_2)\right].$$

Si maintenant nous faisons $h_1 = 760$ et $h_2 = 3800$, nous obtenons

$$\Delta t = -2^\circ,03;$$

l'air en passant de 5 atmosphères à 1, *sans travail externe*, se refroidirait donc de 2 degrés. On trouve $-0^\circ,3$ pour le passage de 1,5 à 1 atmosphère, et $-0^\circ,15$ lorsqu'on cherche la valeur de Δt dans les circonstances où M. Hirn s'est placé pour l'expérience qu'il rapporte à la page 104 de son ouvrage et dans laquelle il n'a obtenu aucune variation appréciable alors qu'on aurait facilement aperçu un résultat plus de sept fois moindre. Au reste, la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de la sorte ne pourra être faite légitimement qu'après la correction indiquée plus haut; car Δt dépend de la différence $\alpha' - \alpha$ qui est très-petite et dont l'erreur relative peut être considérable.

TRAVAIL MÉCANIQUE INTERNE DU AUX CHANGEMENTS DE TEMPÉRATURE.

37. On a trop souvent, dans la théorie mécanique de la chaleur, supposé que le travail interne dépend du volume seul, et de là sont venues plusieurs difficultés embarrassantes. On conçoit qu'une simple variation de température peut, dans un solide ou un liquide, changer le groupement moléculaire physique comme cela arrive pour l'eau principalement entre 0 et 4 degrés, et peut en même temps, si le corps est composé, rendre la combinaison plus ou moins intime. La dérivée partielle du travail interne par rapport à la température $\frac{d\varphi(xt)}{dt}$ ne doit donc être supprimée comme insensible que pour les éléments placés dans les circonstances où ils ne subissent pas de modifications cristallographiques ou analogues, par exemple, à celle de l'oxygène devenant ozone ou antozone.

Dans l'équation (41) ou dans l'équation équivalente (47), posons

$$(68)\quad C'_1 = C - \frac{P(1+dt)}{0,76\,E\alpha}\cdot\frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)^2}{\left(\frac{dh}{dx}\right)} = C + \frac{P(1+\alpha t)\alpha'^2 x}{E\alpha\beta},$$

et nommons cette quantité capacité à pression constante *h calculée*. Lorsqu'elle égalera la capacité effective C′, on devra conclure, qu'en ce point la dérivée partielle du travail interne par rapport à t est négligeable; dans le cas contraire, *le travail interne dû à un changement de température de* 1 *degré sera sensiblement le produit de la différence entre la capacité effective et la capacité calculée par l'équivalent mécanique de la chaleur.*

38. *Corps gazeux simples.* — Lorsqu'on tire de l'équation (56) les valeurs de $\frac{dh}{dt}$, $\frac{dh}{dx}$ et qu'on les substitue dans l'équation (68) afin de l'appliquer aux gaz, on trouve, en appelant c'_0 le covolume de l'hydrogène et D_1 la densité théorique par rapport à l'hydrogène qui peut seule, comme le fait remarquer M. Regnault, entrer dans l'expression des lois,

$$(69)\quad \begin{cases} C'_1 = C + \dfrac{P\alpha(1+c'_0)}{1,3\times 0,06926\,D_1\,E}\,\dfrac{\alpha_1^2}{\alpha^2} \\ \quad\;\; = C + \dfrac{P\alpha}{1,3\times 0,0693\,D_1\,E}\,\dfrac{\alpha_1^2}{\alpha^2}. \end{cases}$$

On a fait usage ici de la relation

$$(69\ bis)\quad x_0(1+c_0) = \frac{x_0(1+c'_0)}{D_1} = \frac{1+c'_0}{1,3\times 0,06926\,D_1} = \frac{11,15875}{D_1}$$

qu'on obtient en appliquant l'équation (56) au gaz et à l'hydrogène sous une pression commune très-faible et à la même température, cas dans lequel on a $\frac{x'}{x} = D_1$, en désignant par x' le volume du kilogramme d'hydrogène.

39. Pour les corps simples C'_1 se confond avec C_1 dont la loi de Delaroche et Bérard fournit l'expression au moyen de la valeur particulière à l'hydrogène; on a

$$(70) \qquad C_1 = \frac{3,4090}{D_1},$$

et par suite

$$(71) \qquad C = \frac{1}{D_1}\left(3,4090 - \frac{P\alpha}{1,3 \times 0,0693\,E}\right) = \frac{2,4479}{D_2}.$$

S'il existe pour les capacités des lois simples, elles ne peuvent être relatives aux capacités à pression constante qui sont, comme on l'a vu, la somme de quatre quantités hétérogènes; c'est en défalquant les deux parties du travail mécanique interne ainsi que le travail externe, et en ne conservant que la quantité de chaleur qui sert exclusivement à élever la température, qu'on peut espérer les découvrir. Pour les corps simples :

Le produit CD_1 *de la capacité vraie par la densité théorique de la vapeur est un nombre constant* 2,4479.

Les expériences de M. Regnault tendent à établir que la température est sans influence; j'ai démontré qu'il en est ainsi certainement pour la densité. La loi de Delaroche et Bérard, et celle de Dulong et Petit, se réunissent ainsi en une seule; au fond elles ne sont pas distinctes. En multipliant par 12,5 le nombre 2,4479, on trouve un résultat 30,6 beaucoup moindre que celui qui a été obtenu par Dulong et Petit; les causes étrangères au sujet exerçaient une influence très-grande atteignant presque le tiers de la quantité considérée; la loi de ces savants n'a pu être acceptée qu'à cause de la proportionnalité grossière entre ces différences et les capacités elles-mêmes.

Voici le tableau des résultats relatifs à un certain nombre de corps simples en supposant $\alpha_1 = \alpha$, ce qui n'influe pas sur C, mais donne pour C'_1 la valeur qui correspond à une densité pour laquelle l'attraction au contact est négligeable.

NOMS.	ÉQUIVALENTS.	D_1	C	ÉTAT gazeux c'_1	gazeux c'	liquide c'	solide c'
Hydrogène. .	1	1	2,4479	3,4090	3,4090		
Oxygène. . . .	8	16	0,1530	0,2131	0,2175		
Soufre.	16	32	0,0765	0,1065		0,234	0,2026
Sélénium. . .	40	40	0,0612	0,0852			0,0837
Tellure.	64	64	0,0382	0,0533			0,0515
Chlore.	35	35	0,0699	0,0974	0,1210		
Brome.	80	80	0,0306	0,0426	0,0555	0,112	0,0833
Iode.	126	63	0,0389	0,0542			0,0541
Azote.	14	14	0,1748	0,2435	0,2438		
Phosphore. . .	32	16	0,1530	0,2131		0,2045	0,1788
Arsenic.	75	37,5	0,0653	0,0909			0,0814
Antimoine. .	129	64,5	0,0380	0,0528			0,0508
Carbone.	6	12	0,2040	0,2861			0,2411
Potassium. . .	39	78	0,1255				0,1696
Uranium. . . .	60	60	0,0408				0,0619
Fer.	28	28	0,0874				0,1138
Nickel.	30	30	0,0816				0,1086
Cobalt.	30	30	0,0816				0,1069
Zinc.	33	33	0,0742				0,0955
Cadmium. . .	56	56	0,0437	0,06087			0,05669
Osmium. . . .	99	99	0,0247				0,0306
Étain.	59	59	0,0415				0,0562
Plomb.	104	104	0,0235				0,0314
Cuivre.	32	32	0,0765				0,0951
Mercure. . . .	100	100	0,0245			0,0333	
Argent.	108	54	0,0453				0,0570
Iridium.	99	99	0,0247				0,0368
Palladium. . .	53	53	0,0462				0,0593
Platine.	99	99	0,0247				0,0324
Or.	98	98	0,0249				0,0324
Thallium. .	204	102	0,0241				0,3355

40. *Corps gazeux composés.* — Dans les composés gazeux, le travail interne E $(c' - c'_1)$, produit pendant un changement de température de 1 degré non accompagné d'un changement de volume, est un travail purement chi-

mique, de sorte qu'il y a décomposition graduelle quand la température augmente, si cette quantité est positive, et, au contraire, combinaison de plus en plus intime, si elle est négative.

L'égalité

$$(72) \qquad c' = c'_1$$

quand elle se montre dans un corps gazeux pour toute température et pour toute pression, n'appartient qu'aux corps simples qu'elle caractérise.

Il importe donc beaucoup de trouver dans chaque cas la valeur (68) de c'_1, et, pour cela, il est nécessaire de savoir calculer c. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer dans le premier Mémoire, il est naturel d'admettre que la chaleur nécessaire pour élever la température d'un composé égale la somme des quantités de chaleur nécessaires pour élever la température des composants. M. Regnault, après un examen détaillé, a cru devoir rejeter cette loi; mais il ne l'appliquait point aux capacités *vraies* pour lesquelles elle me semble presque évidente. Cherchons-en d'abord l'expression générale.

D_1 étant la densité théorique du composé par rapport à l'hydrogène, et d_1, d'_1, $d''_1 \ldots$, celles des composants, on a la relation

$$(73) \qquad D_1 = nd_1 + n'd'_1 + n''d''_1 + \ldots$$

dans laquelle n, n', $n'' \ldots$ désignent les nombres de volumes des composants qui entrent dans un volume du composé. Il est permis de considérer ici les unités comme indiquant des kilogrammes, et la formule (71) appliquée aux composants donne de suite

$$(74) \qquad c = \frac{2,4479\,(n + n' + n'' + \ldots)}{D_1} = \frac{2,4479\,N}{D_1};$$

alors (69) devient

$$(75) \qquad c'_1 = \frac{0,9611 \frac{\alpha_1^2}{\alpha^2} + 2,4479 N}{D_1}.$$

Cette formule générale renferme (70) comme cas particulier qu'on retrouve en faisant $N = 1$, ainsi que cela doit être. Les équations (74) et (75) montrent d'ailleurs que le calcul à faire pour les composés sans contraction est identique avec celui qui a rapport aux corps simples. Voici le tableau des résultats qu'on obtient pour les composés observés par M. Regnault, en supposant encore $\alpha_1 = \alpha$.

NOMS.	FORMULES	D_1	C	C'_1	C′	$C' - C'_1$
Acide carbonique... ..	$C^{\frac{1}{2}} O$	22	0,1669	0,2106	0,2169	+0,0063
Oxyde de carbone.....	$C^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	14	0,1748	0,2435	0,2450	+0,0015
Protoxyde d'azote.....	$Az O^{\frac{1}{2}}$	22	0,1669	0,2106	0,2262	+0,0156
Bioxyde d'azote.....	$Az^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	15	0,1632	0,2273	0,2317	+0,0044
Hydrogène protocarboné	$C^{\frac{1}{2}} H^2$	8	0,7650	0,8851	0,5929	—0,2922
Hydrogène bicarboné...	$C H^2$	14	0,5245	0,5931	0,4040	—0,1891
Acide sulfureux.	$S^{\frac{1}{2}} O$	32	0,1148	0,1448	0,1544	+0,0096
Acide chlorhydrique. ..	$Ch^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}}$	18	0,1360	0,1894	0,1852	—0,0042
Acide sulfhydrique.....	$S^{\frac{1}{2}} H$	17	0,2160	0,2725	0,2432	—0,0293
Ammoniaque.	$Az^{\frac{1}{2}} H^{\frac{3}{2}}$	8,5	0,5760	0,6891	0,5084	—0,1807
Vapeur d'eau.....	$H O^{\frac{1}{2}}$	9	0,4080	0,5148	0,4805	—0,0343
Éther chlorhydrique. ..	$C H^{\frac{5}{2}} Cl^{\frac{1}{2}}$	32	0,3060	0,3360	0,2738	—0,0628
Éther sulfurique.....	$C^2 H^5 O^{\frac{1}{2}}$	37	0,4962	0,5222	0,4797	—0,0425
Alcool.....	$C H^3 O^{\frac{1}{2}}$	23	0,4789	0,5207	0,4534	—0,0673
Sulfure de carbone.....	$C^{\frac{1}{2}} S$	38	0,0966	0,1219	0,1570	+0,0351
Chloroforme.....	$C^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}} Cl^{\frac{3}{2}}$	59	0,1037	0,1200	0,1567	+0,0367
Benzine.....	$C^3 H^3$	39	0,3680	0,3926	0,3754	—0,0172
Essence de térébenthine.	$C^5 H^8$	68	0,4680	0,4821	0,5061	+0,0240
Esprit-de-bois.....	$C^{\frac{1}{2}} H^2 O^{\frac{1}{2}}$	16	0,4590	0,5191	0,4580	—0,0611
Éther sulfhydrique. ...	$C^2 H^5 S^{\frac{1}{2}}$	45	0,4080	0,4294	0,4008	—0,0286
Éther bromhydrique. ..	$C H^{\frac{5}{2}} Br^{\frac{1}{2}}$	54,5	0,1797	0,1973	0,1896	—0,0077
Liqueur des Hollandais.	$C H^2 Cl$	49	0,1998	0,2194	0,2293	+0,0099
Acétone.	$C^{\frac{3}{2}} H^3 O^{\frac{1}{2}}$	29	0,4221	0,4552	0,4125	—0,0427
Éther acétique.....	$C^2 H^4 O$	44	0,3894	0,4113	0,4008	—0,0105
Chlorure phosphoreux..	$Ph Cl^{\frac{3}{2}}$	68,5	0,0893	0,1034	0,1347	+0,0313
Bichlorure de titane....	$Ti Cl^2$	95	0,0773	0,0874	0,1290	+0,0416

M. Regnault a mesuré la capacité apparente c' à des températures peu élevées, et il y a lieu à présumer que dans ces circonstances le travail chimique $c' - c'_1$ est faible; c'est ce que confirment les nombres contenus dans la septième colonne. Rien ne paraît donc s'opposer à ce que l'on adopte la loi des capacités vraies formulée précédemment comme étant déjà très-probable. Les plus grandes différences sont relatives aux hydrogènes carbonés, mais il y a quelque incertitude relativement à la composition et à l'état de condensation; il reste, d'ailleurs, à tenir compte du facteur $\frac{\alpha_1}{\alpha}$.

Quant aux corps simples, on ne voit la loi se vérifier d'une manière complétement satisfaisante que pour l'oxygène et l'azote. Les mesures manquent, si ce n'est en ce qui concerne le chlore et la vapeur de brome, dont les capacités observées dépassent les indications théoriques; mais les vérifications de la loi pour les corps composés dans lesquels entrent ces deux éléments semblent indiquer qu'ils ne font point exception; l'anomalie qu'ils présentent disparaît si leur coefficient de dilatation normal s'élevait à 0,0050, mais je ne connais aucune expérience à l'appui de cette conjecture. En tout cas, je crois être utile en soulevant ces questions et en proposant une loi unique pour les capacités vraies des corps simples ou composés.

41. *Corps non gazeux.* — La formule (68) appliquée aux corps solides et liquides pris dans les circonstances ordinaires, ce qui permet de remplacer par 1 le facteur $1 + \alpha t$ et par $\frac{1}{1000\,D}$ le facteur x, devient

$$(76) \qquad c'_1 - c = \frac{P}{1000\,E\alpha} \cdot \frac{\alpha'^2}{D\beta} = 6,4862\,\frac{\alpha'^2}{D\beta},$$

ou, en substituant $\frac{P}{\beta} = 1000000\,Q$ pour l'application aux

solides,

$$(77) \qquad c'_1 - c = \frac{9000}{E\alpha}\left(\frac{\alpha'}{3}\right)^2 \frac{Q}{D} = 5649,5\left(\frac{\alpha'}{3}\right)^2 \frac{Q}{D}.$$

Les résultats numériques sont inscrits dans la dernière colonne des tableaux que contient le § 30. Ils sont probablement très-peu approchés, parce qu'une partie des nombres qui entrent dans les calculs n'a pas été déterminée jusqu'ici avec assez de précision. Les coefficients de compressibilité, par exemple, sont déduits des expériences en employant des formules contestées (*), et d'autres données obtenues par divers observateurs présentent des différences trop grandes. Plus tard, les relations auxquelles je suis parvenu serviront à étudier les variations dans les groupements moléculaires physiques ou chimiques ; mais les services qu'elles sont appelées à rendre ne deviendront manifestes qu'autant que la précision actuelle des recherches expérimentales s'étendra aux déterminations faites à une époque où elle ne régnait point encore.

Pour les liquides, le mercure peut servir d'exemple de corps simple dans lequel il n'existe pas de travail chimique, et probablement pas non plus de travail interne provenant d'une variation dans le groupement moléculaire physique. $c'_1 - c$ ayant pour valeur 0,0044, si on y ajoute $c = 0,0245$ (tableau § 39), on trouve $c'_1 = 0,0289$. Ce nombre devrait être le même que celui trouvé pour la capacité à pression constante; quelques expérimentateurs ont bien donné ce chiffre, mais aujourd'hui on s'accorde à le regarder comme trop faible d'une quantité qui n'est pas négligeable; la différence tient sans doute à des erreurs portant sur les autres quantités. Les résultats relatifs aux liquides composés montrent des variations dans le groupement molécu-

(*) Nous nous occupons, M. Malaguti et moi, de la construction d'un piézomètre modifié de manière à donner des résultats dus complétement à l'observation et qui pourront par conséquent servir à vérifier les formules.

laire qui, au moins pour plusieurs, sont trop considérables pour être attribuées aussi aux erreurs d'expériences; cependant, avant d'insister sur ce point, il faut attendre des données plus certaines.

Quant aux solides simples du premier tableau, § 30, il est moins probable que pour le mercure, qu'un accroissement de température à volume constant n'entraîne aucune variation dans le groupement moléculaire. On trouve pour valeur du travail interne correspondant à une élévation de 1 degré aux températures ordinaires et sous la pression d'une atmosphère

	0,0070;	0,0103;	0,0164;	0,0074;	0,0245
pour	l'or;	l'argent;	le cuivre;	le platine;	le fer;

mais l'impossibilité d'attribuer ces résultats aux erreurs d'observations n'est pas certaine, et ces discussions intéressantes me paraissent devoir être ajournées.

CHANGEMENTS DE TEMPÉRATURE PRODUITS PAR UNE COMPRESSION OU UNE EXPANSION AVEC TRAVAIL COMPLET.

42. Lorsqu'un corps également pressé en tous sens subit un accroissement de pression, son volume diminue et la chaleur dans laquelle se transforment le travail mécanique interne et le travail externe, produit l'élévation de température; le principe de l'équivalence donne donc

$$(77\ bis)\qquad \mathrm{EC}dt = -\frac{\mathrm{P}hdx}{0,76} - \frac{d\varphi(xt)}{dx}dx - \frac{d\varphi(xt)}{dt}dt.$$

En substituant les valeurs (54) et (55) des dérivées partielles du travail interne, on trouve

$$(78)\qquad dt = -\frac{\mathrm{P}(1+\alpha t)\alpha' dx}{\mathrm{E}c'\alpha\beta - \mathrm{P}(1+\alpha t)\alpha'^2 x}.$$

Pour les vérifications expérimentales, il est plus commode d'introduire la différentielle de la pression au lieu de dx;

on a l'équation

$$(79) \qquad dh = \frac{dh}{dx}\,dx + \frac{dh}{dt}\,dt,$$

dans laquelle il faut remplacer les dérivées partielles par leurs valeurs (44) et (45) avant d'éliminer dx; il vient

$$(80) \qquad dt = \frac{P(1+\alpha t)\alpha' x}{0,76 E \alpha c'}\,dh.$$

Cette formule remarquable est due à M. William Thomson qui l'a obtenue d'une autre manière. On peut sans grande erreur remplacer les différentielles par les différences finies, parce que les quantités c', α' et x varient très-lentement; c'est ainsi que M. Hirn a calculé les résultats contenus dans le tableau suivant où ils sont placés à côté de ceux que l'expérience a donnés directement à M. Joule.

t	$\frac{\Delta h}{0,76}$	Δt calculé.	Δt par expérience.
0			
1,2	24,34	— 0,0069	— 0,0083
5	24,34	+ 0,0025	+ 0,0044
11,69	24,34	+ 0,0193	+ 0,0205
18,38	24,34	+ 0,0363	+ 0,0314
30	24,34	+ 0,0547	+ 0,0544
31,37	14,64	+ 0,0344	+ 0,0394
40,4	14,6	+ 0,0434	+ 0,0450

Lorsqu'on fait subir au mercure un accroissement de pression de 9 atmosphères en partant de la pression ordinaire, la formule indique pour variations

0°,0243 0°,0262 0°,0284 0°,0306 0°,0328

quand on a

0° 25° 50° 75° 100°

pour températures initiales

L'application aux gaz n'offre aucune difficulté; mais au

point de vue actuel l'équation (5) doit être remplacée par

$$(81) \qquad c' - c = k'c - c = \frac{P\alpha_1}{1,3 \times 0,0693\, D_1 E}.$$

Si on suppose que pendant la compression ou l'expansion élémentaire on donne une quantité de chaleur dq, la relation (77) est remplacée par la formule

$$(82) \qquad E\,dq = EC'\,dt + \frac{Phdx}{0,76} - \frac{P\alpha_1}{1,3 \times 0,0693\, D_1},$$

qui, jointe aux précédentes, sert à résoudre avec facilité les problèmes qu'on donne ordinairement dans la théorie des gaz.

Pour les solides et les liquides, on a

$$(83) \qquad E\,dq = \left[EC' - \frac{P(1+\alpha t)\,a'^2 x}{\alpha\beta}\right] dt + \frac{P(1+\alpha t)\alpha'}{\alpha\beta}\,dx.$$

CHANGEMENTS DE TEMPÉRATURE PRODUITS PAR UNE EXPANSION SANS TRAVAIL.

43. L'équation (77 *bis*) s'applique à l'expansion sans travail externe pourvu qu'on supprime le premier terme de son second membre, ce qui la réduit à

$$(84) \qquad -EC\,dt = \frac{d\varphi(xt)}{dx}\,dx + \frac{d\varphi(xt)}{dt}\,dt.$$

Pour les corps gazeux simples, le travail interne dépendant du volume seul, on a

$$(85) \qquad -EC\,dt = \frac{d\varphi(x)}{dx}\,dx,$$

et, dans les limites où la loi des covolumes s'applique, la valeur approchée de l'attraction au contact est

$$(86) \qquad \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{Ph}{0,76}\left[\frac{1+\alpha t}{1+\alpha_1 t}\cdot\frac{\alpha_1}{\alpha} - 1\right].$$

C'est connu; si α_1 l'est pareillement, ces deux équations donnent $\frac{dt}{dx}$; elles résolvent la question. Si, au contraire, on a obtenu $\frac{dt}{dx}$ au moyen d'expériences sur l'expansion sans travail, on peut en déduire $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ puis α_1, ou procéder à une vérification si cette dernière quantité est connue.

Si on possédait des résultats d'expériences faites à deux températures suffisamment éloignées, on pourrait, pour chacune d'elles, calculer plusieurs valeurs de $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ et les lier par une formule empirique, après quoi il serait facile de vérifier que cette dérivée partielle est véritablement indépendante de la température.

Pour les corps gazeux composés, il faut conserver la formule (84) complète, y mettre les valeurs de C, de

$$\frac{d\varphi(xt)}{dt} = E(C' - C'_1)$$

et celle de $\frac{dx}{dt}$ trouvée par expérience, puis en déduire $\frac{d\varphi(xt)}{dx}$ qu'on peut comparer comme vérification avec l'équation (86) si on a une valeur exacte de α_1; on peut aussi dans ce cas calculer $\frac{dx}{dt}$ sans expériences préalables.

RÉFLEXIONS SUR LES MACHINES THERMIQUES EN GÉNÉRAL ET EN PARTICULIER SUR CELLES DANS LESQUELLES LES CORPS NE CHANGENT POINT D'ÉTAT.

44. Dans l'emploi des machines thermiques on se propose d'obtenir du travail, étant donnée de la chaleur, ou bien on veut à l'aide d'un travail disponible se procurer de la chaleur ou du froid.

Premier cas. — Produire la chaleur par des actions chimiques, la faire passer avec la moindre perte possible dans le corps par l'intermédiaire duquel on veut l'utiliser dans

l'industrie, voilà les deux buts qui sont du domaine de la physique et de la chimie dans l'étude des machines thermiques usuelles; le rôle de la mécanique consiste seulement à choisir les organes qu'elle emploie, de manière à obtenir le rendement le plus élevé. Le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur simplifie beaucoup les recherches pratiques, puisqu'il nous montre que ce choix est indifférent pourvu qu'on évite toute chute de chaleur. On ne doit donc se préoccuper que de cette dernière condition, et il ne faut pas perdre de vue que le défaut capital des machines ordinaires consiste précisément en ce qu'il se produit une chute énorme dans le passage de la chaleur, du foyer au corps employé pour en tirer parti. Depuis longtemps l'attention des praticiens est attirée sur ce sujet, mais il est fort difficile de surmonter les obstacles qui s'opposent à l'emploi si désirable de températures très-hautes. Quelles que soient celles entre lesquelles fonctionne une machine, on doit, pour en apprécier la perfection, comparer le travail qu'elle donne par calorie, non avec l'équivalent E comme on l'a fait en partant du principe de l'équivalence alors qu'on ne connaissait pas le second principe, mais avec le rendement théorique. En supposant, par exemple, que la machine du § 7 fonctionne entre 120 degrés et 0 degré, son rendement théorique (p. 188, t. I, 4e série, de ces *Annales*) serait 0,31; c'est-à-dire qu'elle produirait 135 kilogrammètres par calorie, et si dans la pratique on obtenait 36 seulement, il faudrait en conclure que le mécanicien a tiré d'elle $\frac{1}{4}$ de ce qui est possible *dans ces circonstances* en la supposant parfaite et en regardant comme nulles les résistances passives. Le *rendement pratique* dans le sens ordinaire de ce mot a donc pour expression

$$\frac{A}{RE}, \tag{87}$$

A désignant le nombre de kilogrammètres réalisé par calorie.

45. *Second cas.* — Une quantité de chaleur ne peut

être convertie en travail sans qu'une autre quantité soit transportée mécaniquement à un corps plus froid, et nous avons vu que le rapport de ces deux quantités tend vers zéro en même temps que la différence des températures entre lesquelles fonctionne la machine ; on doit donc s'appliquer à augmenter cette différence autant qu'on le peut dans les machines dont il vient d'être question. Lorsque les appareils fonctionnent en sens inverse, c'est le but contraire qu'il faut se proposer. Veut-on, par exemple, verser dans un appartement de l'air échauffé au moyen d'un travail disponible, une température très-haute n'est pas nécessaire, et il est bien préférable d'employer une élévation de température moindre produite dans une masse plus grande. Ainsi, avec E kilogrammètres utilisés au moyen de la machine du § 8, on peut (tableau, p. 190, t. I, 4e série) donner 28,57 calories à de l'air qu'on élève de 0 à 20 degrés, tandis qu'on ne communiquerait que 6,75 calories à de l'air qu'on porterait à 100 degrés et qui retomberait ensuite à 20 degrés par son mélange à celui de l'appartement ; en acceptant cette chute on perdrait plus des $\frac{3}{4}$ de l'effet utile.

Si jamais l'emploi du travail pour produire de la chaleur entrait dans la pratique, ce sont les machines parfaites qui devraient servir, et non les machines à transformer le travail en chaleur qui font perdre toute la chaleur qu'il est possible de transporter mécaniquement, comme celle de MM. Beaumont et Mayer, dans laquelle il existe une chute inévitable. Le résultat possible théoriquement dans la production de la vapeur d'eau à 100 degrés est 4 calories pour E kilogrammètres, même quand on ne dispose d'aucun corps plus chaud que 10 degrés ; c'est par erreur que plusieurs personnes, en parlant de cet appareil, ont considéré 1 calorie comme le maximum correspondant à ce travail.

46. Je pense, au reste, que, sans de grandes améliorations dans les machines thermiques, des circonstances exceptionnelles pourraient seules rendre utile la construction

des machines destinées à cet usage ; la production du froid peut, au contraire, présenter un grand intérêt, surtout dans les pays chauds, pour rafraîchir les hôpitaux et les appartements ; je m'y arrêterai donc, mais seulement pour en faire la théorie, car l'exécution satisfaisante devra être précédée d'une étude expérimentale. Je supposerai un réservoir indéfini de chaleur à t_1^0, une grande masse d'eau, par exemple ; je désignerai par $t_2 < t_1$ la température à produire, et j'emploierai les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, qui donnent ici une précision suffisante.

En premier lieu, 1 kilogramme d'air est admis dans un appareil de compression que l'eau entoure et y prend la température t_1, en conservant sa force élastique h_1, égale à la pression actuelle de l'atmosphère ; il produit un travail

$$\frac{\mathrm{P}h_1}{0,76}x_1.$$

En second lieu, il est comprimé lentement de telle sorte que le réservoir puisse maintenir la température constante ; cela occasionne une dépense de travail

$$-\int_{x_1}^{x_2}\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76} = -\int_{x_1}^{x_2}\frac{\mathrm{P}h_1x_1}{0,76}\frac{dx}{x} = \frac{\mathrm{P}h_1x_1}{0,76}\log\frac{x_1}{x_2},$$

et l'on a

$$hx = h_2x_2 = h_1x_1.$$

En troisième lieu, on fait passer l'air à volume constant, sans dépense de travail, dans un autre appareil à parois conduisant très-peu la chaleur ; puis on le dilate de manière à le ramener à la tension h_1 avec travail complet ; il prend une température t_2 et produit un travail

$$\mathrm{EC}(t_1 - t_2).$$

On a d'ailleurs, d'après le principe de l'équivalence appliqué à ce mouvement,

$$-\mathrm{EC}\,dt = \frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76},$$

et, si on remplace $\frac{h}{0,76}$ par $\frac{1+\alpha t}{1,3x}$ on obtient, en appelant x_3 le volume final et en tenant compte de la relation (5),

$$\log \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = (K-1) \log \frac{x_3}{x_2};$$

les lois de Mariotte et Gay-Lussac donnent en outre

$$\frac{x_3}{x_2} = \frac{h_2}{h_1} \frac{1+\alpha t_2}{1+\alpha t_1} = \frac{x_1}{x_2} \frac{1\ \alpha t_2}{1\ \alpha t_1}.$$

En quatrième lieu, on fait passer l'air de l'appareil dans les appartements, et cela cause une dépense de travail

$$\frac{P h_1}{0,76} x_3.$$

En définitive, le travail dépensé pour obtenir 1 kilogramme d'air abaissé mécaniquement de t_1^0 à t_2^0 a pour expression

$$\frac{P h_1 x_1}{0,76} \log \frac{x_1}{x_2} - \frac{P h_1}{0,76} (x_1 - x_3) - EC(t_1 - t_2),$$

ou encore

$$(88) \qquad EKC \left[\frac{1+\alpha t_1}{\alpha} \text{ og } \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} - (t_1 - t_2) \right].$$

Pour la pratique une précision extrême est inutile, il vaut mieux des résultats approchés faciles à obtenir; on peut remplacer l'expression (88) par

$$(89) \qquad \frac{EKC\alpha (t_1 - t_2)^2}{2},$$

et l'on voit que la dépense est à peu près proportionnelle au carré de la différence de température qu'on veut produire, sa valeur étant $0^{kgm},19$ lorsque cette différence est de 1 degré.

La dépense par mètre cube d'air frais s'obtient en mul-

tipliant par $\frac{1,3h_1}{0,76(1+\alpha t_2)}$ et pour la formule approchée par 1,3 seulement. La loi reste la même, mais la valeur correspondante à une différence de 1 degré devient $0^{kgm},25$.

Le nombre de mètres cubes par heure et par cheval-vapeur

$$(90) \qquad \frac{2.75.3600}{1,3\,\mathrm{EKC}\,\alpha(t_1-t_2)^2},$$

inversement proportionnel au carré de la différence de température est environ 1 100 000 quand cette différence est 1 degré.

Enfin, la dépense par calorie soustraite résulte de la division de l'expression (89) par $\mathrm{KC}(t_1-t_2)$; elle est $0^{kgm},8$ pour une différence de 1 degré, et croît comme la première puissance.

Pour produire une élévation de température on aurait des résultats peu différents, et l'on voit qu'une machine dont le rendement pratique serait $\frac{4}{5}$ permettrait, pourvu qu'on se borne à élever la température d'un seul degré, de donner à un corps une calorie en dépensant un seul kilogrammètre.

RECHERCHES SUR L'AIMANTATION;

PAR M. J. NICKLÈS.

Dans un Mémoire inséré dans ces *Annales* (3e série, t. XXXVII, p. 399) et traitant de l'allongement des barreaux aimantés, ainsi que de l'influence qu'il exerce sur la puissance attractive, j'ai admis en principe que l'attraction doit augmenter avec la distance qui sépare les deux pôles du barreau, me fondant sur cette considération qu'en écar-

tant ces pôles, on diminue les effets de neutralisation qu'ils peuvent exercer entre eux. Après avoir donné des preuves à l'appui, je fis voir que l'influence signalée a une limite à partir de laquelle elle change de signe pour diminuer ensuite progressivement ; de plus, je fis voir que cette influence est nulle chez les électro-aimants disposés en fer à cheval, c'est-à-dire les électro-aimants bifurqués agissant, à la fois, par les deux pôles sur l'armature.

Cet effet négatif se remarque sur tous les électro-aimants de ce genre, lorsqu'ils sont munis de deux bobines aimantées en sens contraire ; il ne caractérise donc pas seulement les électro-aimants qui sont garnis de fil dans toute leur longueur, comme me le font dire M. Dub dans les *Annales de Poggendorff*, t. XC, p. 452, ainsi que le *Jahresbericht de Giessen*, 1853, p. 248.

Ces faits, qui ont été vérifiés par divers physiciens, permettent de présumer ce qui se passera lorsque, sans rien changer au courant ou à l'hélice, on vient à faire varier la distance qui existe entre les branches polaires d'un électro-aimant bifurqué ; car, en augmentant cette distance, on augmente la masse de fer qui fait partie de l'électro-aimant ou, ce qui revient au même, on en allonge les branches polaires puisqu'on insère entre elles une masse de fer additionnelle : cet allongement constitue dès lors une tendance à l'augmentation de force.

De plus, par ce même allongement, on diminue les chances de neutralisation qui peuvent se produire entre les deux pôles, d'où résulte une autre tendance à l'augmentation de force.

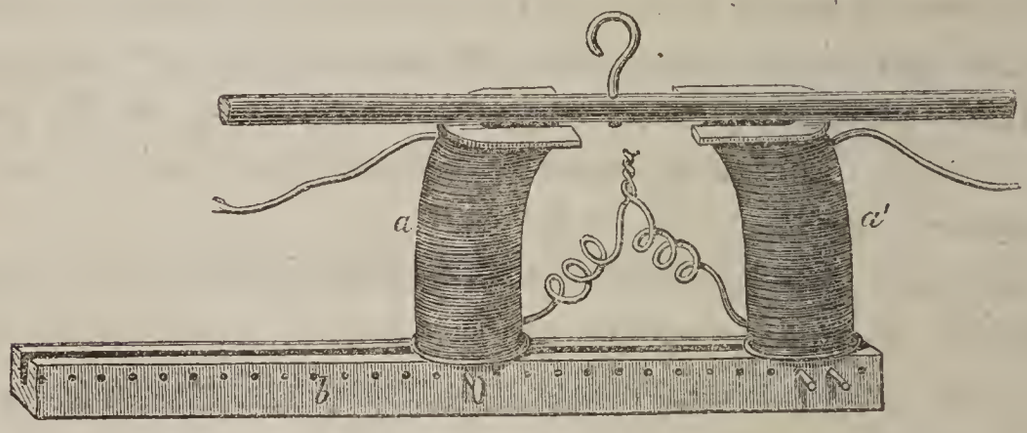
On s'aperçoit facilement que les deux tendances ne sont pas de même espèce ; l'une peut être nulle dans un cas donné, quand l'autre a tout son effet ; par l'écartement des branches parallèles on ne change rien dans la situation respective des hélices et du fer induit, mais on change beaucoup la position des pôles à l'égard de l'armature, car

il est évident que celle-ci intercepte plus de rayons magnétiques quand les pôles sont écartés que quand ils sont très-voisins.

Dans le courant de mes recherches sur les électro-aimants circulaires, j'ai été souvent à même de vérifier ce point de vue, et, comme les lois de ces aimants sont les mêmes que celles qui régissent les électro-aimants bifurqués, on pouvait prévoir que l'écartement des pôles serait également pour quelque chose dans la puissance de ces derniers. Tous les physiciens ne sont pas de cet avis, et M. Dub, entre autres, s'est prononcé formellement pour l'opinion contraire (1), à la suite d'expériences dont je n'entends pas contester la précision.

Les faits que j'ai à faire connaître ne contredisent pas les résultats de ses observations, mais ils infirment la conclusion qu'il en tire. Pour mieux le prouver, j'opérerai comme lui, avec des électro-aimants bifurqués. L'appareil dont j'ai fait usage est un électro aimant en fer à cheval (*fig.* 1), dont l'une des branches *a* est mobile et suscep-

Fig. 1.



tible d'être déplacée ; la pièce de jonction avec laquelle ces branches forment le fer à cheval est une barre de fer rectangulaire *b*, d'une longueur appropriée, munie d'une rainure dans le sens de l'axe ; la branche fixe *a'* est rivée

(1) *Voir* notre ouvrage : *les Électro-aimants et l'Adhérence magnétique*, p. 95.

à l'une des extrémités de cette rainure ; la branche mobile *a* est munie d'un épaulement qui lui permet de voyager tout en se maintenant dans la rainure ; des trous pratiqués de distance en distance dans la pièce de jonction *b* permettent de fixer, au moyen d'une cheville, la branche polaire *a* qui est destinée à être déplacée. Les deux branches se terminent en ligne droite à l'extrémité qui s'engage dans la rainure ; l'autre extrémité est recourbée ; le rayon de courbure est plus grand que le rayon de la bobine, de sorte que les deux pôles peuvent être amenés jusqu'à se toucher par un de leurs côtés si l'on rapproche suffisamment les deux branches.

Du reste, la démonstration que j'ai à fournir n'exige pas qu'il y ait contact immédiat ; mais comme, d'un autre côté, on peut indéfiniment écarter les branches, il est aisé de se placer dans des conditions extrêmes et de décider, du premier coup, la question. C'est aussi de cette manière que j'ai procédé en me servant d'un courant de la constance duquel je m'assurais à l'aide de la boussole.

Les éléments galvaniques employés étaient de grandes dimensions ; les branches de l'électro-aimant avaient 15 millimètres de diamètre et 9 centimètres de longueur ; les bobines contenaient chacune 47 mètres de fil de 1 millimètre de diamètre ; enfin l'armature était un cylindre de fer de 15 millimètres d'épaisseur et de 30 centimètres de longueur.

Voici d'abord les résultats obtenus dans des conditions extrêmes.

TABLEAU N° 1.

DISTANCE ENTRE LES PÔLES.	ATTRACTION.	
	Courant α.	Courant β.
	kilog.	kilog.
Épaisseur de huit feuilles de papier ($\frac{1}{2}$ millimètre)	14-15	52
120 millimètres	18	65

On le voit, la différence est notable ; maintenant, il s'agit de savoir si ces nombres expriment des limites ou si les résultats varient avec l'écartement des pôles. Il me fut aisé de reconnaître qu'avec les intensités en jeu, l'attraction ne grandissait plus sensiblement à partir de 12 centimètres d'écartement ; que la distance favorable à l'accroissement augmentait avec la puissance magnétique développée et qu'elle diminuait quand le courant diminuait lui-même : c'est ce qu'on peut voir dans le tableau suivant, qui contient quelques-uns des résultats moyens observés à diverses intensités.

TABLEAU N° 2.

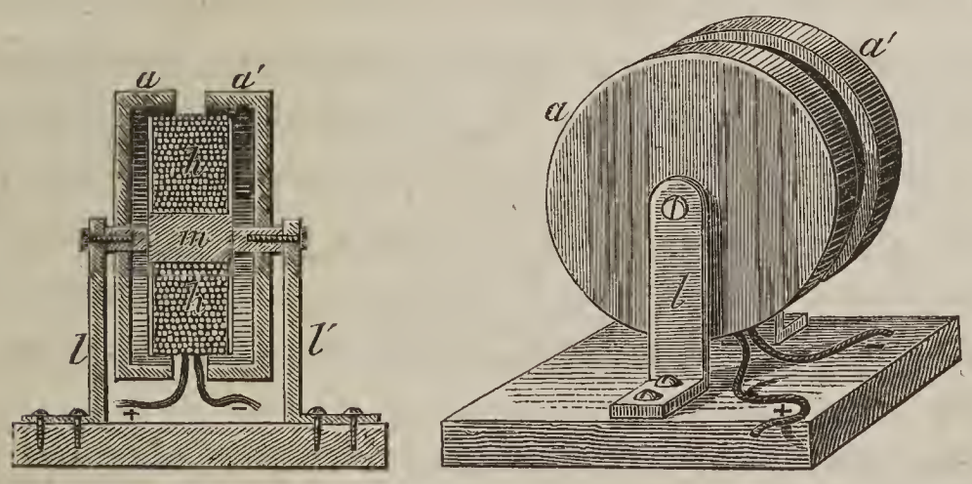
DISTANCE ENTRE LES PÔLES.	ATTRACTION.			
	Courant *a*.	Courant *b*.	Courant *c*.	Courant *d*.
	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.
Épaisseur d'une feuille de papier	5	10	17	45
$0^m,0005$	8	14-15	22	52
$0^m,025$	10	16	23	55
$0^m,045$	10	18	25-26	58-59
$0^m,120$	9	18	27	65
$0^m,220$	7	18	27	66
$0^m,280$	5	15	27	66

Ces résultats établissent une analogie de plus entre les électro-aimants bifurqués et les électro-aimants rectilignes que j'ai examinés dans le Mémoire cité plus haut et publié dans ces *Annales*, et avec plus de détails dans mon ouvrage sur l'*Adhérence magnétique*, p. 61 et s. On voit que les nombres exprimant la puissance d'aimantation, s'accroissent d'abord régulièrement comme chez les électro-aimants rectilignes; qu'ils décroissent ensuite après avoir passé par un état stationnaire, variable avec l'intensité du courant ou du magnétisme développé et dont l'amplitude augmente avec ces intensités.

Le magnétisme rémanent des électro-aimants employés se manifeste dans le même rapport après l'interruption du courant; l'armature tombe spontanément quand les pôles sont à faible distance l'un de l'autre; elle reste suspendue quand cette distance a été augmentée; enfin, elle tombe de nouveau quand l'écartement a atteint un certain point de la progression décroissante.

Des faits analogues ont été observés avec un électro-aimant circulaire, construit *ad hoc*; il se compose de deux disques en fer *a* (*fig* 2), de 9 centimètres de diamètre et de

Fig. 2.



2 centimètres d'épaisseur, évidés à une profondeur de 8 millimètres; ces deux disques sont rapportés sur un axe *m* de 35 millimètres de diamètre; la bobine *h* est en-

roulée sur le milieu de cet axe, qui est suffisamment raccourci pour pouvoir être emprisonné par les disques évidés; ces derniers sont mobiles et peuvent, à partir du contact intime, être écartés à volonté jusqu'à 15 millimètres; ils sont fixés sur des supports en laiton *l*. Avec cet appareil, l'accroissement de force produit par l'écartement des cercles polaires, est tellement sensible, qu'on le reconnaît au simple attouchement avec une armature, malgré les diverses causes qui tendent à produire un effet contraire. Voici quelques résultats.

TABLEAU N° 3.

DISTANCE ENTRE LES CERCLES.	ATTRACTION.	
	Courant *a*.	Courant *b*.
	kilog.	kilog.
Contact	1	1 $\frac{1}{2}$
Épaisseur d'une feuille de papier	3	5
1 millimètre	5	10
2 millimètres	9	12-13
10 millimètres	9	15
14 millimètres	7	15

Ces nombres se suivent dans le même ordre que les nombres du précédent tableau. Accroissement d'abord dans la puissance attractive, puis arrêt, et enfin décroissement à mesure que la distance entre les deux pôles augmente. En même temps, quand l'intensité du courant augmente, le point stationnaire est reculé, absolument comme chez les électro-aimants bifurqués.

Tous ces faits expliquent les résultats obtenus par M. Dub, ainsi que les conclusions qu'il en tire. Ce physicien n'ayant pas assez étendu la limite de l'écartement des branches de ses électro-aimants, limites variant de 2 $\frac{1}{2}$ à 5 $\frac{1}{4}$ pouces, a obtenu des nombres à peu près invariables,

analogues à ceux que j'ai moi-même obtenus dans les mêmes circonstances (tableau 2).

Au nombre des diverses conditions auxquelles il faut avoir égard dans la construction des électro-aimants rectilignes, bifurqués ou circulaires, il faut donc placer le soin de donner aux pôles un écartement approprié à l'intensité magnétique que l'on se propose de développer ; la distance moyenne à adopter pour les électro-aimants bifurqués de la dimension ordinaire peut varier entre 6 et 12 centimètres, ce qui représente l'écartement généralement usité. Il faut absolument rejeter des dispositions du genre de celle dont on trouve un exemple dans l'ouvrage intitulé *le Télégraphe électro-magnétique américain*, disposition dans laquelle on s'efforce de rapprocher les pôles de manière à les amener jusqu'au contact.

LETTRE DE M. MELSENS

adressée à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*.

Bruxelles, le 12 juin 1864.

Messieurs,

Permettez-moi de vous faire remarquer que, dans un Mémoire que j'ai publié en 1849 sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines et mercurielles (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 220 à 223, § IV, 1849), j'ai démontré les faits principaux contenus dans la Note de M. F. Fonberg, insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. Ier, p. 300, mars 1864.

Je crois même avoir fait un pas de plus que M. Fonberg, en prouvant qu'une dissolution neutre ou légèrement acide d'iodure de potassium, mise en contact avec du mercure métallique et agitée rapidement en présence de l'oxygène de l'air, devenait alcaline. L'absorption d'oxygène a pu être révélée par l'analyse eudiométrique en opérant sur de l'air confiné. Quoi qu'il en soit,

il me semble que la réaction

$$m\,KI + Hg + O = KO + HgI + (m - 1)KI$$

est plus démonstrative que la réaction signalée pour les oxydes de mercure par M. Fonberg.

Je vous serais très-reconnaissant, Messieurs, de vouloir bien insérer cette Lettre dans l'un de vos plus prochains numéros.

Je me serais peut-être abstenu de présenter ces observations si je n'étais sur le point de publier un deuxième Mémoire sur l'action thérapeutique de l'iodure de potassium; ce Mémoire a été présenté dans les séances du 6 février et du 5 mars dernier de l'Académie royale de Belgique.

RAPPORT

sur la salubrité de l'eau de la Seine entre le pont d'Ivry et Saint-Ouen, considérée comme eau potable;

PAR M. FÉLIX BOUDET.

Lu au Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine et approuvé dans sa séance du 21 juin 1864.

Monsieur le Préfet,

L'eau joue un rôle si considérable dans l'alimentation de l'homme, dans l'économie domestique et dans l'industrie ; les conditions de pureté et de salubrité qu'elle peut offrir intéressent à un si haut degré la santé et le bien-être des populations, qu'à toutes les époques de la civilisation la question des eaux a vivement préoccupé les gouvernements. Pénétré de l'importance de cette question, vous avez exercé avec une sollicitude toute particulière votre vigilance sur la qualité des eaux distribuées aux habitants du département de la Seine, et vous avez invoqué les lumières du Conseil de salubrité dans toutes les circon-

stances où quelques inquiétudes se sont manifestées à ce sujet.

Ainsi, pour ne parler que d'une époque toute récente, M. le maire de Batignolles vous ayant déféré, le 30 avril 1859, une plainte sur l'insalubrité de l'eau livrée à ses administrés, vous avez immédiatement saisi de cette affaire le Conseil de salubrité, et, le 10 juin suivant, le Conseil, dans son Rapport, constatait la légitimité des réclamations du maire de Batignolles, et, en vous proposant d'ordonner le déplacement de la prise d'eau d'Asnières et sa translation en plein courant du fleuve, vous signalait un moyen assuré de remédier au mal trop réel qui vous était dénoncé. La prise d'eau qui alimentait le réservoir de Batignolles se trouvait établie dans la Seine, à 16 mètres de la rive gauche et à 300 mètres seulement en aval de la bouche du grand égout collecteur; c'était évidemment un mélange des déjections de cet égout avec l'eau de la Seine, que venait puiser le tuyau aspirateur des machines de la Compagnie générale des eaux.

A l'aspect seul du fleuve sur ce point, il était facile de reconnaître que l'eau s'y trouvait profondément altérée; mais l'analyse chimique m'a permis de déterminer en quelque sorte le degré d'altération qu'elle présentait.

Les substances minérales que les égouts de Paris peuvent introduire dans la Seine sont en proportion trop faible et d'une nature trop inoffensive pour modifier d'une manière notable la qualité de ses eaux; mais il n'en est pas de même des matières organiques et surtout des matières azotées qui, s'y trouvant toujours en voie de fermentation ou de décomposition plus ou moins avancée, doivent, indépendamment de la répugnance qu'elles inspirent, du goût et de l'odeur désagréables qu'elles communiquent à l'eau, exercer une influence fâcheuse sur la santé des consommateurs.

La détermination directe de la proportion de ces ma-

tières dans les eaux serait très-difficile à réaliser d'une manière rigoureuse, et ne pourrait fournir que des notions bien vagues sur leur nature éminemment variable et complexe; mais, en se décomposant, ces matières produisent de l'ammoniaque qui se trouve nécessairement en rapport de proportion avec elles et qui reste en dissolution dans l'eau. Or, comme les ingénieux procédés que la science doit à M. Boussingault permettent de doser cette ammoniaque, avec une admirable exactitude, à $\frac{1}{100}$ de milligramme près, le dosage et la comparaison des quantités d'ammoniaque contenues dans des eaux diverses, recueillies dans des conditions semblables, doivent être considérés comme le moyen le plus délicat et le plus précis de mesurer les proportions relatives des matières organiques azotées que ces eaux renferment, et surtout leur degré d'insalubrité qui est intimement lié à la décomposition de ces matières et à la formation de l'ammoniaque, le produit le mieux caractérisé de cette décomposition.

Cette insalubrité, toutefois, il importe de le faire remarquer, ne doit pas être attribuée à l'ammoniaque qui, dans les limites où elle se rencontre dans les eaux, ne saurait être par elle-même nuisible à la santé; elle tient essentiellement à la matière organique dont l'ammoniaque est le produit, et à l'état de décomposition continu dans lequel se trouve cette matière et dont l'ammoniaque, par ses proportions, révèle l'activité.

D'après les considérations qui précèdent, le dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables est l'épreuve la plus concluante à laquelle on puisse les soumettre pour les apprécier, au point de vue des proportions et de la nature des matières azotées qu'elles peuvent contenir, et de l'insalubrité que ces matières leur communiquent, cette insalubrité dépendant moins de la présence dans les eaux des matières organiques elles-mêmes, que de leur nature et de leur état de fermentation et de décomposition.

Cet exposé des principes qui m'ont dirigé dans mes recherches m'a paru nécessaire, Monsieur le Préfet, pour fixer les idées sur la question délicate et un peu vague de l'insalubrité des eaux potables, et pour loyalement établir la valeur des résultats de ces recherches, aussi bien que la légitimité des conséquences que j'ai cru devoir en tirer. Je me hâte de revenir à l'eau distribuée, en 1859, aux habitants de Batignolles.

Après avoir constaté la position de la prise d'eau d'Asnières, la couleur et l'aspect de l'eau qui y était puisée, j'ai dû examiner chimiquement trois échantillons d'eau recueillie, d'après mes indications, par les soins de M. le maire de Batignolles, le 7 juin 1859, à neuf heures du matin; le premier, n° 1, dans la Seine, au-dessus de la bouche du tuyau aspirateur de la prise d'Asnières; le second, n° 2, en plein courant, sur la même ligne perpendiculaire au cours du fleuve que cette prise; le dernier, n° 3, sous le filtre du réservoir de Clichy. Voici le résultat de mes expériences :

NUMÉROS.	ÉCHANTILLONS.	RÉSIDU SEC, à 100° pour 1 litre.	AMMONIAQUE pour 1 litre.
		gr	gr
1	Eau recueillie à la prise d'Asnières.....	0,217	0,00513
2	Eau recueillie en plein courant, sur la ligne de la prise.....	0,164	0,00028
3	Eau recueillie sous le filtre du réservoir de Clichy.....	0,200	0,00081

En comparant ces chiffres, on voit que la proportion des matières fixes était notablement plus forte dans l'eau de Seine, à la prise d'Asnières, que dans l'eau recueillie au même moment en plein courant, et que les proportions d'ammoniaque contenues dans ces eaux étaient dans le rapport de $\frac{513}{100}$ de milligramme à 28, c'est-à-dire de 18 à 1.

Cette différence accusait l'énorme quantité des matières organiques en fermentation qui se trouvait dans l'eau de la Seine, à la prise d'Asnières, et ne laissait aucun doute sur la légitimité des plaintes du maire de Batignolles.

L'eau recueillie au-dessous du filtre du réservoir de Clichy ne donnait, il est vrai, que 81 centièmes de milligramme d'ammoniaque, au lieu de 513 observés dans l'eau recueillie à la prise d'Asnières, où elle avait été puisée par la machine; mais il ne faut pas se faire illusion sur la valeur de ce fait, car il ne peut s'expliquer que par les propriétés absorbantes des matières terreuses déposées sur les filtres de Clichy et qui devaient arrêter en grande partie l'ammoniaque au passage; et, s'il prouve que le filtrage peut dépouiller en partie les eaux de leur ammoniaque, qui est inoffensive, il ne démontre pas que la matière organique en voie de décomposition, qui est la véritable cause de leur insalubrité, s'y trouve réduite dans ses proportions, et que cette insalubrité soit atténuée.

La conséquence de ces observations était facile à déduire.

Le tube aspirateur de la prise d'eau d'Asnières s'ouvrant en aval de l'égout collecteur et dans une situation telle, qu'il puisait dans un mélange d'eau de Seine et des déjections de cet égout, et l'insalubrité de l'eau fournie par ce tube aspirateur aux réservoirs d'Asnières et ensuite aux habitants de Batignolles étant surabondamment démontrée par la proportion des matières fixes et de l'ammoniaque qu'elle contenait, il fallait se hâter de transporter la prise d'eau dans une autre partie du fleuve où elle serait à l'abri des influences de l'égout, c'est-à-dire prolonger le tuyau de prise jusqu'en plein courant au milieu du fleuve, où, d'après mes expériences, l'influence de l'égout ne se faisait plus notablement sentir. Telle a été, en effet, Monsieur le Préfet, la conclusion de mon Rapport du 10 juin 1859; tel a été l'avis que le Conseil vous a exprimé, qu'il a recom-

mandé à votre sollicitude, et que vous avez fait connaître à M. le maire de Batignolles en ajoutant qu'il lui appartenait d'agir par les voies de droit contre la Compagnie générale des eaux pour l'obliger à transporter au milieu du fleuve la prise d'eau d'Asnières.

Sur les injonctions de cet honorable magistrat, la Compagnie des eaux a fermé cette prise au lieu de la déplacer, et s'est mise en mesure de desservir la population de Batignolles avec les eaux de la prise de Saint-Ouen, située à près de 3 kilomètres au-dessous de l'embouchure de l'égout collecteur, et qui alimentait déjà les communes de Montmartre et de la Chapelle. Mais ce n'était, comme vous le reconnaîtrez tout à l'heure, donner qu'une satisfaction bien incomplète aux justes réclamations du maire de Batignolles. Aussi, dès le mois d'août suivant, il vous adressait de nouvelles doléances et sollicitait un nouvel examen des eaux fournies à la commune. Appelé à donner mon avis sur cette seconde réclamation, j'ai déclaré que, bien que la prise d'eau de Saint-Ouen se trouvât plus éloignée de l'égout collecteur que celle d'Asnières, elle en était encore beaucoup trop rapprochée pour pouvoir puiser dans la Seine des eaux salubres; que, d'après mes premières expériences, des recherches scientifiques n'étaient pas nécessaires pour démontrer un fait aussi évident, et que le seul moyen de fournir des eaux potables de bonne qualité aux habitants de Batignolles, c'était de prendre ces eaux en plein courant, comme l'avait proposé le Conseil.

Les choses restèrent dans cet état pendant l'automne de 1859 et l'hiver de 1860; l'élévation naturelle des eaux à ces deux époques devait, en effet, atténuer la fâcheuse influence de l'égout et suspendre les réclamations. Mais, dès le 1er juillet 1860, le commissaire de police de Clignancourt vous signalait les plaintes nombreuses des habitants de sa circonscription.

Chargé par le Conseil de l'examen de cette question qui

intéressait les trois anciennes communes de Batignolles, Montmartre et la Chapelle, récemment annexées à Paris, j'ai procédé à son étude d'après les principes qui m'avaient guidé l'année précédente, et que j'ai exposés au commencement de ce Rapport.

J'ai constaté d'abord que les prises d'eau, dites de Saint-Ouen, qui alimentaient les réservoirs de Montmartre, se trouvaient ouvertes à 12 mètres seulement de l'étiage, c'est-à-dire du point où les eaux les plus basses baignent la rive droite, et que la Seine, avant d'y arriver, avait reçu non-seulement le grand égout collecteur, mais aussi l'égout de Clichy. J'ai remarqué en outre que les deux îles d'Asnières qui partagent la Seine en trois bras, à une assez faible distance du premier de ces égouts, retenaient ces déjections dans la partie droite du fleuve, et les empêchaient de se mélanger avec la masse totale de ses eaux, de telle sorte qu'il était facile, à plus d'un kilomètre au-dessous des égouts, de reconnaître la couleur et l'aspect caractéristiques de leurs produits, jusqu'à une assez grande distance de la rive. Aussi, malgré l'intervalle de trois kilomètres qui séparait ces égouts de la prise d'eau, il était évident que leur influence devait s'y faire fortement sentir. Pour apprécier cette influence, j'ai institué un certain nombre d'expériences destinées à déterminer les proportions d'ammoniaque contenues dans l'eau de la Seine, à divers points de son cours, entre le pont d'Asnières et Saint-Ouen, de manière à les comparer à celles qui se trouvaient dans l'eau prise sur la rive droite de Saint-Ouen, au-dessus de la bouche du tuyau aspirateur des réservoirs de Montmartre. Toutes ces expériences ont été exécutées sur des échantillons que j'avais recueillis moi-même, le 3 août 1860, de midi à deux heures, et elles m'ont fourni les résultats consignés dans le tableau suivant :

Expériences du 3 août 1860.

ÉCHANTILLONS.	AMMONIAQUE pour 1 litre d'eau
	gr
Eau recueillie en plein courant au pont d'Asnières....	0,00003
Eau recueillie à 3 kilomètres en aval du pont d'Asnières, sur la ligne de l'ancienne prise d'eau de Saint-Ouen, à 12 mètres de l'étiage (rive gauche).....	0,00004
Eau recueillie en plein courant sur la ligne de l'ancienne prise d'eau de Saint-Ouen.....	0,00067
Eau recueillie au-dessus du tuyau de l'ancienne prise de Saint-Ouen, à 12 mètres de l'étiage (rive droite).	0,00270

Les résultats de ces expériences faites dans des conditions identiques, et consignées dans le tableau qui précède, m'ont démontré que l'eau de la Seine, prise en plein courant au pont d'Asnières, en amont de l'égout, ne contenait que 3 centièmes de milligramme, c'est-à-dire des traces d'ammoniaque; qu'elle conservait sa pureté sur la rive gauche où, depuis sa sortie de Paris, elle ne recevait pas de déjections abondantes; que sur cette rive, et à une assez grande distance de la berge, elle échappait complétement, jusqu'à Saint-Ouen et au delà, à l'influence de l'égout collecteur et de l'égout de Clichy; mais que cette influence se faisait fortement sentir sur la rive droite, à la prise d'eau de Saint-Ouen, et s'étendait même jusqu'au milieu du courant sur la ligne de cette prise; qu'en conséquence, les plaintes des habitants du 18e arrondissement n'étaient que trop fondées, et que, pour leur donner satisfaction et leur fournir une eau pure et salubre, il fallait déplacer les prises d'eau de Saint-Ouen et les reporter sur la rive gauche de la Seine, hors de la portée des égouts. Telles étaient les conclusions de mon Rapport qui a été l'objet de l'approbation unanime des membres du Conseil de salubrité, dans la séance du 17 août 1860, et qui vous a été immédiatement adressé.

Vous appuyant sur ces conclusions, vous avez signalé à votre collègue, M. le préfet de la Seine, la nécessité de pourvoir au déplacement de la prise d'eau de Saint-Ouen. Ce déplacement a été achevé le 25 mai dernier, et la prise d'eau de Saint-Ouen installée, depuis cette époque, dans la situation indiquée par le Rapport du Conseil de salubrité, fournit aux habitants des 17e et 18e arrondissements, c'est-à-dire des communes de Batignolles, Montmartre et la Chapelle, une eau pure et salubre, surtout si on la compare à celle qu'ils recevaient précédemment.

Cependant, Monsieur le Préfet, vous n'avez pas voulu vous contenter de ces observations partielles sur les eaux de la Seine, vous avez pensé qu'une question aussi importante que celle de la salubrité des eaux livrées à la population du département devait être traitée dans toute sa généralité, et vous m'avez confié la mission d'en faire une étude aussi complète que possible.

Pour répondre à votre confiance, Monsieur le Préfet, j'ai dû étudier l'eau de la Seine prise sur plusieurs points de son cours, au fond et à la surface, en amont et en aval de Paris, et dans les réservoirs où elle est recueillie pour être distribuée aux consommateurs. Je ne me suis pas borné, d'ailleurs, à doser l'ammoniaque contenue dans ces eaux, j'y ai cherché les proportions des nitrates en dosant l'acide nitrique au moyen du procédé si délicat et si sûr que M. Boussingault a donné à la science, j'ai déterminé leurs degrés hydrotimétriques ; et, pour plusieurs échantillons, j'ai constaté le poids des matières fixes, le poids des matières organiques et même la proportion des gaz qui s'y trouvaient en dissolution.

Les résultats de mes expériences, réunis méthodiquement dans un tableau, conduisent à des conséquences que je dois vous signaler avec tous les développements que réclame leur importance.

Pour résoudre la question dont vous avez bien voulu me

confier l'examen, il ne s'agissait pas seulement de reconnaître si les anciennes prises d'Asnières et de Saint-Ouen étaient bien ou mal placées, et s'il y avait un avantage réel à les avoir transportées au point indiqué par le Conseil de salubrité, il fallait aussi déterminer quelle était l'influence des égouts sur l'eau de la Seine, à divers points de son cours, particulièrement là où sont établies les prises qui alimentent Paris; il fallait examiner si ces prises pourraient être placées dans des conditions plus favorables, et enfin constater quel était le degré de pureté et de salubrité des eaux de la Seine et de la Marne, considérées isolément avant leur réunion, avant qu'elles aient pénétré dans l'enceinte de Paris et subi l'influence des nombreuses causes d'altération qu'elles y rencontrent.

L'étude de la question ainsi posée, ainsi généralisée, était seule digne de votre administration, Monsieur le Préfet; elle promettait des résultats d'un grand intérêt pour le service des eaux de Paris; c'était un devoir, pour le Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine et de la capitale de l'empire, d'envisager à ce point de vue supérieur la mission que vous lui avez confiée, et de réunir les observations nécessaires pour établir un aménagement rationnel et digne de notre époque des richesses hydrologiques dont le département et la capitale peuvent disposer.

Le tableau (1) où j'ai consigné le résultat de mes expériences et rappelé des faits antérieurement acquis à la science, a été disposé de manière à présenter d'abord la composition des eaux pures de la Seine et de la Marne, et, à la suite, celle des eaux de la Seine et de la Marne réunies et prises en divers points de leur cours, depuis le pont d'Austerlitz jusqu'à la prise de Saint-Ouen. J'aurais voulu faire connaître l'état de l'eau contenue dans tous les réser-

---

(1) Ce tableau se trouve dans le Rapport publié en 1861 au nom du Conseil de salubrité et dans le compte rendu de ses travaux.

voirs qui fournissent de l'eau de Seine à la ville de Paris; mais le 25 mai, lorsque j'ai recueilli mes échantillons en Seine, le réservoir de la rue Cottin, à Montmartre, contenait un mélange des eaux fournies par l'ancienne prise et par la nouvelle qui fonctionnait depuis le matin, et les trois réservoirs de Passy ne pouvaient, à cause du récent chômage de la machine, me donner qu'une eau très-ancienne, ou que l'eau nouvelle qui, traversant les tuyaux après une longue interruption du service, arrivait toute trouble à l'orifice du réservoir. Il n'était pas possible évidemment de comparer ces eaux à celles que je recueillais au même moment dans la Seine. Au reste, on ne doit attacher qu'une importance très-secondaire à l'eau des réservoirs, comme élément de la discussion actuelle, car le contenu de ces réservoirs étant toujours un mélange d'eaux plus ou moins anciennes et placées dans des conditions tout autres que celles où elles se trouvent dans le fleuve, il ne peut être légitimement comparé à l'eau puisée dans la Seine, à un moment donné, à la prise qui alimente ces mêmes réservoirs. D'ailleurs, il ne s'agissait pas, dans l'espèce, de savoir comment les eaux de la Seine se conservent dans les réservoirs, si les dispositions de ces réservoirs sont plus ou moins favorables à leur salubrité; c'est là une question spéciale qui, toute importante qu'elle est, n'est pas comprise dans mon programme; mais il s'agissait d'apprécier la qualité et la salubrité des eaux puisées dans la Seine en divers points pour remplir ces réservoirs, car enfin, et là est toute la question, la qualité de l'eau dans les réservoirs est la conséquence nécessaire de la qualité de l'eau qui leur est fournie par la Seine, et plus l'eau qui est puisée dans la Seine sera pure et salubre, plus sera pure et salubre aussi celle qu'ils fourniront aux consommateurs.

Au reste, l'examen des échantillons que j'ai recueillis aux bassins de Passy et dans le réservoir du château, à Montmartre, suffit pour donner une idée des rapports qui

existent entre l'eau de la Seine et l'eau des réservoirs correspondants.

Si, après ces observations préliminaires, j'examine dans leur ensemble et dans leurs relations les résultats de mes expériences, l'analyse et la discussion de ces résultats me conduisent à des conclusions très-importantes sur lesquelles je dois, Monsieur le Préfet, appeler toute votre attention.

Les eaux de la Marne et de la Seine, considérées, soit isolément, soit après leur réunion et leur passage à travers Paris, ont été l'objet des recherches d'un grand nombre de savants chimistes, parmi lesquels il est juste de signaler Parmentier, dont les observations remontent à 1775, Thenard et Collin, Vauquelin et Bouchardat, MM. Boutron et Henri Sainte-Claire Deville, Boussingault, Peligot, Boutron et Boudet, Poggiale, etc. Ces recherches importantes ont parfaitement établi la nature et les proportions des substances minérales en dissolution dans les eaux de la Marne et de la Seine, mais elles ont été exécutées dans des conditions variées, par des procédés et à des points de vue différents, et il suit de ces circonstances, que leurs résultats ne pouvaient pas me fournir des termes suffisants pour la comparaison que j'avais à établir au point de vue spécial de la salubrité, entre les eaux de la Seine observées au même moment, à différentes stations, en aval et en amont de Paris, et dans l'enceinte même de la ville. J'ai dû, en conséquence, choisir parmi ces résultats ceux qui se rattachaient le plus directement à la question que j'avais à résoudre et instituer de nouvelles expériences. Je rappellerai toutefois, qu'envisagées dans leur ensemble, ces recherches démontrent que les eaux de la Seine, au pont d'Ivry, avant sa jonction avec la Marne, sont d'une très-bonne qualité ; que les eaux de la Marne sont plus chargées de matières fixes que celles de la Seine, et qu'en aval de Paris, les eaux de la Seine et de la Marne, réunies, contiennent une proportion plus considérable de substances minérales, des

traces plus sensibles de nitrates alcalins et de matières organiques que l'eau de la Seine au pont d'Ivry.

Ayant à examiner les eaux de la Seine au point de vue de la salubrité, dont la mesure la plus exacte est donnée par les proportions d'ammoniaque, et à comparer l'eau de la Seine primitive, au pont d'Ivry, avec celle des diverses prises établies en aval de Paris pour fournir à la consommation de la capitale, j'ai attaché une importance particulière aux résultats des nombreuses analyses auxquelles M. Poggiale a soumis l'eau de la Seine prise au pont d'Ivry, à différentes époques, et dans lesquelles il a dosé l'ammoniaque par le procédé de M. Boussingault. J'ai dû aussi, et c'est une circonstance qui réclamait toute mon attention, opérer par des procédés rapides et identiques sur des échantillons recueillis simultanément, le même jour et presque à la même heure, dans les mêmes conditions, de manière à obtenir des résultats réellement comparables.

L'eau de la Marne au pont du chemin de fer, à la Bosse de Marne, ne contient que des traces d'ammoniaque; le 17 mai, la proportion de cet alcali s'est trouvée assez faible pour échapper à l'analyse; le 26, elle était de 7 centièmes de milligramme *au fond et à la surface :* c'est une moyenne de 5 centièmes de milligramme par litre d'eau pour trois expériences.

La proportion d'acide nitrique dans la Marne, à Charenton, a été observée par M. Boussingault, qui l'a trouvée égale à $5^{mgr},50$; la seule expérience que j'ai faite m'a donné $4^{mgr},136$, qui représentent $7^{mgr},74$ de nitrate de potasse. Il semble que l'eau de la Marne est moins chargée d'ammoniaque et de nitrate que l'eau de la Seine, si l'on en juge par ces chiffres; mais les expériences dont ils sont déduits sont trop peu nombreuses pour autoriser une conclusion définitive Quant aux matières fixes, la proportion indiquée sur le tableau est d'accord avec les résultats d'anciennes analyses qui ont démontré que l'eau de la Marne

contient plus de matières fixes que l'eau de la Seine. Cette proportion, représentée par la moyenne de trois expériences exécutées en mai et juin 1861, est de 0,301 (1).

Le poids des matières organiques a été recherché en incinérant le résidu de l'évaporation de l'eau, desséché à 110 degrés, reprenant les cendres par le carbonate d'ammoniaque pour régénérer les carbonates que la calcination aurait détruits, desséchant de nouveau à 110 degrés, et déterminant la différence entre le poids de ce nouveau résidu et celui du résidu primitif. Cette différence, qui devait représenter les substances organiques, s'est trouvée de $0^{gr},060$ pour l'eau de la surface, et de $0^{gr},065$ pour l'eau puisée au fond de la rivière.

L'eau de la Seine, au pont d'Ivry, a été, de la part de M. Poggiale, l'objet de onze analyses exécutées à diverses époques, en 1822, 1853 et 1854.

Les proportions d'ammoniaque qu'il a observées sont comprises entre 8 et 37 centièmes de milligramme, et représentent 17 centièmes de milligramme en moyenne brute, et sans tenir compte de cette circonstance que les expériences qui ont donné les chiffres élevés sont beaucoup moins nombreuses que celles qui ont donné les chiffres les plus faibles. Cette moyenne est évidemment exagérée. Aussi s'éloigne-t-elle de celle que j'ai observée en mai et en juin, et qui est représentée par 8 centièmes de milligramme seulement, pour trois analyses.

Pour les matières fixes, dont la moyenne est 241 milligrammes et le minimum 190, d'après M. Poggiale, j'ai trouvé 220 et 228 milligrammes.

J'ai reconnu une assez forte quantité de nitrates dans l'eau de la Seine, au pont d'Ivry, 0,011 par litre. Est-ce

---

(1) Le 26 mai 1861 j'ai trouvé à l'eau de la Marne à Charenton 23°,5 hydrotimétriques et à l'eau de la Seine au pont d'Ivry 17 degrés.

un fait accidentel ou constant? C'est ce que des expériences multipliées peuvent seules décider.

Quant à la proportion des matières organiques, elle n'a pas dépassé 4 centigrammes par litre dans une expérience que j'ai faite avec de l'eau recueillie le 18 juin, au moment où la Seine était à 8 centimètres seulement au-dessus de l'étiage, c'est-à-dire dans des conditions défavorables.

En comparant les résultats précédents, pour la Seine au pont d'Ivry et pour la Marne à Charenton, on voit que l'eau de la Seine est beaucoup moins chargée de matières minérales et organiques que l'eau de la Marne.

La composition de l'atmosphère des eaux potables, c'est-à-dire des gaz qu'elles tiennent en dissolution, mérite une attention toute particulière au point de vue de leur salubrité. Cette atmosphère, en effet, est formée d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote, et les proportions relatives de ces gaz doivent varier en raison de la présence dans l'eau d'une quantité plus ou moins considérable de matières organiques, en voie de fermentation, qui absorbent l'oxygène et font prédominer l'azote, de telle sorte que la diminution d'oxygène dans l'eau peut être considérée comme un indice de son insalubrité.

Gay-Lussac et de Humboldt ont trouvé que l'eau de la Seine contient l'oxygène et l'azote dans les proportions de 32 d'oxygène pour 68 d'azote. Ce rapport est à peu près constant pour les eaux courantes et conforme à la solubilité de chacun de ces gaz. Or, M. Poggiale ayant reconnu qu'il existe en moyenne, par litre, dans l'eau de la Seine, à Ivry, 23 centimètres cubes d'acide carbonique libre, ou provenant des bicarbonates, plus un air composé de 9 centimètres cubes d'oxygène et 20 d'azote, soit pour 100 parties de 31 d'oxygène et 69 d'azote, ce résultat témoigne évidemment en faveur de la salubrité de cette eau. Et, en effet, dans de l'eau de Seine prise à Saint-Ouen, à peu de dis-

tance de la berge, et donnant 0,00288 d'ammoniaque, j'ai trouvé seulement 4 centimètres cubes d'oxygène, et dans un autre échantillon plus éloigné de la berge et donnant 0,00046 d'ammoniaque, la proportion était $6^{cc},87$.

Les matières tenues en suspension dans l'eau de la Seine ont été déterminées par MM. Boutron et Boudet en 1854, et en 1856 par M. Poggiale. D'après les recherches de ces chimistes, le maximum des matières en suspension dans l'eau de la Seine, en plein courant, au pont d'Ivry, ne dépasserait pas $0^{gr},118$ à $0^{gr},120$ par litre, et dans les temps les plus secs, cette proportion se réduirait à $0^{gr},007$, selon les observations de M. Poggiale, qui a reconnu d'ailleurs que ces matières étaient composées en moyenne de :

Carbonate de chaux et de magnésie.....	60,31
Acide silicique.....	35,60
Matières organiques.....	3,39
	99,30

M. Poggiale a publié des observations intéressantes sur la composition de l'eau de la Seine au pont d'Austerlitz. Il a constaté qu'elle était beaucoup plus chargée d'ammoniaque et de matières fixes sur la rive gauche qui a reçu l'affluent de la Bièvre (1) que sur la rive droite, à tel point que la moyenne de trois expériences a donné

Pour la rive gauche :

Ammoniaque.....	135 centièmes de milligramme ;
Matières fixes.....	294 milligrammes.

Pour la rive droite :

Ammoniaque.....	20 centièmes de milligramme ;
Matières fixes.....	247 milligrammes.

(1) M. Boussingault a trouvé 262 centièmes de milligramme d'ammoniaque dans l'eau de la Bièvre, au Pont-aux-Tripes.

La prise d'eau de Chaillot se trouve au-dessous de l'agglomération parisienne, et la Seine, avant d'y arriver, a subi l'influence de son passage à travers la ville; mais il faut remarquer que depuis l'établissement du grand égout collecteur, cette influence doit être notablement atténuée pour la partie droite du fleuve, qui n'est plus souillée par aucun égout considérable, et qui, d'ailleurs, ne reçoit pas directement l'influence infecte de la Bièvre.

La proportion moyenne d'ammoniaque fournie par les échantillons que j'ai recueillis, au fond et à la surface, à la prise de Chaillot, a été de 28 centièmes de milligramme; celle des nitrates, de $13^{mgr},70$, et celle des matières fixes, de $0^{gr},250$.

Ces résultats signalent une différence réelle entre la composition de l'eau de Seine à Ivry et à l'estacade de Chaillot. Cette différence, il est vrai, n'est pas très-considérable, et montre que le lieu de prise a été heureusement choisi dans la partie droite du fleuve. Plus à gauche, en effet, la proportion d'ammoniaque est plus forte, car elle s'élève à 28 centièmes de milligramme; or, il en devait être ainsi, puisque la Marne, qui contient peu d'ammoniaque, porte plus particulièrement ses eaux à droite, puisque la Bièvre se verse dans la Seine, à gauche, et l'altère profondément.

La prise d'eau de Neuilly a été établie dans le petit bras de la Seine, compris entre la première île en aval du pont de Neuilly et la berge droite du fleuve; elle s'ouvre à 40 mètres environ de l'étiage et alimente les bassins de Passy concurremment avec la prise de Chaillot.

L'égout de Neuilly verse ses déjections dans la Seine, à 15 mètres en amont de cette prise d'eau; mais ces déjections sont peu abondantes, et le tuyau de prise est assez avancé dans la Seine pour être à l'abri de leur influence.

L'eau recueillie au-dessus de l'ouverture de cette prise contenait 28 centièmes de milligramme d'ammoniaque, une

quantité assez faible de nitrate, 9^{mgr}, 5, et un chiffre moyen de matières fixes, 0^{gr}, 241.

Ces proportions sont peu différentes de celles que j'ai observées dans les eaux recueillies à l'estacade de Chaillot, au bec de tuyau qui alimente les bassins de Passy et au robinet du tuyau de distribution de ces bassins. A ne considérer que l'ammoniaque, on en trouve, en effet, 25 centièmes de milligramme pour l'ensemble de ces eaux.

L'eau recueillie à la bouche du tuyau qui verse l'eau de l'estacade de Chaillot dans les bassins de la rue Villejust, à Passy, m'a fourni plus d'ammoniaque et de matières fixes que celle que j'ai prise une heure plus tard dans la Seine elle-même, à la partie inférieure de ce même tuyau, au point où il s'ouvre dans la Seine. La différence est sensible et montre que, d'un moment à l'autre, l'eau de la Seine peut présenter de notables variations qui correspondent, sans aucun doute, aux incidents qui doivent se reproduire aux diverses heures de la journée, pendant qu'elle traverse Paris. Ces différences, toutefois, se trouvent comprises entre des termes extrêmes qui ne sont pas très-éloignés.

La nouvelle prise de Saint-Ouen a été, sur l'avis du Conseil de salubrité, transportée sur la rive gauche, hors de l'influence des égouts d'Asnières et de Clichy qui altèrent l'eau du fleuve jusqu'au dela de la ligne médiane, ainsi que l'ont démontré mes expériences du 3 août 1860.

L'examen chimique de l'eau recueillie à la nouvelle prise justifie le choix de sa position. En effet, deux échantillons d'eau recueillie le 17 mai au drapeau indicateur de la nouvelle prise, l'un à la surface, l'autre au fond du fleuve, précisément dans la couche où s'ouvre l'embouchure du nouveau tuyau aspirateur, m'ont donné : le premier, 21 centièmes de milligramme d'ammoniaque ; le second, 6 centièmes de milligramme d'ammoniaque et 10 milligrammes de nitrate, tandis qu'au même moment, l'eau recueillie à la surface et au fond de la Seine, à l'ancienne prise

placée sur la même ligne perpendiculaire au fleuve, me fournissait pour la surface 226 centièmes de milligramme d'ammoniaque avec 15 milligrammes de nitrate, et pour le fond 228 centièmes de milligramme d'ammoniaque avec $14^{mgr},5$ de nitrate et des proportions considérables de matières fixes. Le 25 mai, il est vrai, je trouvais dans l'eau de l'ancienne prise 178 centièmes de milligramme, et dans l'eau du réservoir du château, à Montmartre, 232 centièmes de milligramme d'ammoniaque, au moment où j'en trouvais 33 centièmes de milligramme dans l'eau de la nouvelle prise. C'est là une différence moindre sans doute que celle que j'avais observée le 17; mais en prenant les moyennes de ces diverses observations, on n'en arrive pas moins à ce résultat remarquable et tout à fait concluant, que la moyenne de l'ammoniaque dans l'eau de la Seine à la nouvelle prise est de 20 centièmes de milligramme, tandis qu'elle s'élève à 230 centièmes de milligramme, c'est-à-dire à une proportion plus de onze fois supérieure, dans l'eau recueillie au-dessus de l'ancienne prise.

Un autre fait qui démontre d'une manière non moins décisive l'insalubrité de l'eau à l'ancienne prise, c'est que, le 17 mai, l'échantillon recueilli à cette station a donné 72 milligrammes de matières organiques et un air qui ne contenait que 22 pour 100 d'oxygène, au lieu de 29,3 que j'ai observés le même jour à 20 mètres de la rive gauche, sur la même ligne du fleuve, et au lieu de 31 qui représente la moyenne au pont d'Ivry. L'eau de l'ancienne prise de Saint-Ouen était donc tout à la fois très-chargée de matières organiques et d'ammoniaque et dépouillée d'une grande partie de son oxygène (1).

Je dois vous faire remarquer d'ailleurs, Monsieur le Préfet, que l'eau prise le 17 mai à la surface du fleuve, à

(1) Au lieu de contenir 9 centimètres cubes d'oxygène par litre, elle n'en contenait que 4 centimètres cubes.

20 mètres seulement de la berge gauche, sur la ligne de l'ancienne et de la nouvelle prise de Saint-Ouen, m'a donné 46 centièmes de milligramme d'ammonique, au lieu de 21 que contenait au même moment l'eau recueillie à la surface auprès du drapeau indicateur de la prise nouvelle, à 40 mètres de la berge.

Tous ces faits justifient de la manière la plus péremptoire l'opinion exprimée dans mes Rapports de 1859 et 1860, et formellement adoptée par le Conseil, sur l'insalubrité des eaux puisées dans la Seine, sur la rive droite, à Asnières et à Saint-Ouen, en aval de l'égout collecteur, et le choix de la position indiquée pour l'établissement de la nouvelle prise. Ils prouvent qu'en ce point l'eau de la Seine est également à l'abri de l'influence des causes d'altération qu'elle rencontre à droite et à gauche de son cours, et que, malgré les conditions défavorables auxquelles elle a été soumise en traversant la capitale, elle offre encore une eau assez pure pour n'inspirer aux consommateurs aucune répugnance ni aucune inquiétude fondée au point de vue de la qualité et de la salubrité.

Ainsi, Monsieur le Préfet, il est hors de doute que les déjections des égouts d'Asnières et de Clichy altèrent profondément l'eau de la Seine, la rendent insalubre, et que cette altération, tout en s'atténuant, à mesure qu'on l'observe plus loin de ces sources infectes, s'étend en long et en large à une très-grande distance de son point d'origine.

Pouvait-il en être autrement, Monsieur le Préfet? et pour peu qu'on voulût, abstraction faite des enseignements de l'analyse chimique, observer sur les lieux l'état des choses, pouvait-on imaginer qu'une eau sur laquelle flottent sans cesse les corps légers entraînés par les égouts, dont la couleur et le trouble signalent la présence de leurs déjections, et qui coule, ainsi que je l'ai constaté, sur un lit de vase colorée, infecte, et formée en grande partie de

sédiments fournis par ces déjections, pût se trouver dans des conditions convenables de salubrité?

La logique des faits, l'observation directe, l'analyse chimique, tout s'accorde donc avec les avis émis par le Conseil de salubrité, dans ses Rapports de 1859 et 1860.

J'ose espérer, Monsieur le Préfet, que vous approuverez le plan général de mes recherches, et l'extension que j'ai cru devoir leur donner. Vous trouverez, dans le tableau qui représente leurs résultats et dans leur discussion, tous les éléments nécessaires pour asseoir votre conviction à l'égard de mes expériences, des conséquences rigoureuses qui en découlent et des avis que le Conseil, adoptant ces conséquences, a eu l'honneur de vous adresser.

Il me reste maintenant, après avoir rempli l'objet principal de la mission que vous m'avez confiée, à envisager l'ensemble de mes observations, au point de vue général de la salubrité et de la qualité des eaux de la Seine distribuées à la population parisienne ; il y a là une question d'un haut intérêt, qui est tout entière du domaine de votre administration et de votre Conseil de salubrité, et qui reçoit de mes observations comparées une lumière trop vive pour que j'aie pu négliger d'appeler sur elle toute votre attention.

La Seine arrive aux portes de Paris après un cours de cent lieues à travers des contrées où les établissements industriels et les populations ne sont pas assez agglomérés pour altérer notablement la pureté et la salubrité naturelle de ses eaux ; elle les présente alors dans d'excellentes conditions. En effet, elles sont habituellement limpides et peu chargées de matières limoneuses ; elles tiennent en dissolution, en moyenne, 23 centimètres cubes d'acide carbonique, 9 centimètres cubes d'oxygène, 20 centimètres cubes d'azote par litre. Elles sont donc bien aérées et riches en oxygène. Leur proportion moyenne d'ammoniaque est inférieure à 17 centièmes de milligramme, d'après M. Pog-

giale. Mais trois analyses, faites en mai et juin 1861, m'ont donné seulement 8 centièmes de milligramme en moyenne. Leur degré hydrotimétrique est compris entre 15 et 17.

Le poids de leurs matières fixes est de $0^{gr},24$; il se compose de 16 centigrammes de carbonate de chaux, de 2 centigrammes de carbonate de magnésie, de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 centigrammes de sulfate de chaux, de quelques milligrammes de chlorures alcalins et de nitrates, et de 3 à 5 centigrammes de matières organiques.

Ces eaux sont loin d'offrir sans doute le degré de pureté de celles de l'Allier, de la Dordogne, de la Garonne, de la Loire, dont les titres hydrotimétriques sont compris entre 4 et 6 degrés, mais elles sont moins chargées de sels terreux que celles d'un grand nombre de sources et de rivières, qui sont employées à l'alimentation des habitants des villes et des campagnes, que celle d'Arcueil, par exemple, dont le titre hydrotimétrique est 28, que celles de la Marne, de l'Oise et de l'Escaut.

Il est à remarquer aussi que le sulfate de chaux ne s'y trouve qu'en proportion extrêmement faible, tout à fait insuffisante pour lui donner les propriétés laxatives qui lui ont été inconsidérément attribuées, et que le bicarbonate de chaux, qui forme les $\frac{3}{4}$ de leur résidu minéral, peut être considéré, dans ces proportions, comme un élément utile plutôt que nuisible à la santé des consommateurs. Il ne lui manque aucune des conditions essentielles d'une eau potable, salubre, agréable à boire et propre aux usages domestiques et industriels.

La pureté absolue de l'eau n'est pas, il faut bien le reconnaître d'ailleurs, une garantie de ses qualités sanitaires ; l'eau distillée, qui est parfaitement pure, est lourde à l'estomac et indigeste ; les eaux des glaciers et des fontes de neiges sont également pesantes ; elles manquent de cette légèreté, de cette sapidité que donnent aux eaux courantes l'air et l'acide carbonique qu'elles tiennent en dissolution ;

elles ne renferment que des traces de substances salines que l'on rencontre dans les eaux des fleuves et des rivières, et qui ne sont pas sans doute sans influence sur leur salubrité.

Quoi qu'il en soit de cette observation incidente, l'eau de la Seine au-dessus de Paris, au pont d'Ivry, avant son mélange avec la Marne, est une eau de très-bonne qualité, mais bientôt elle reçoit l'affluent limoneux de la Marne, qui souvent trouble sa limpidité et augmente la proportion de ses matières salines, particulièrement des bicarbonates de chaux et de magnésie, puis elle est soumise à des causes d'altération qui se produisent sans cesse pendant son passage à travers Paris, et parmi lesquelles il faut mettre, en première ligne, les déjections des égouts, et notamment de la Bièvre, dont l'influence se fait très-fortement sentir à la hauteur du pont d'Austerlitz, particulièrement sur la rive gauche. Ces liquides impurs introduisent dans la Seine des matières organiques plus ou moins putréfiées, qui fermentent, dénaturent son atmosphère, en absorbant une partie de son oxygène, donnent naissance à de l'ammoniaque, à ces produits fétides de nature indéterminée, qui sont le résultat inévitable de la décomposition des matières organiques et qui communiquent à l'eau une odeur et une saveur désagréables, et des propriétés évidemment nuisibles à la santé.

Au delà du pont d'Austerlitz, le mélange plus intime des eaux du fleuve atténue beaucoup cette différence entre les deux rives ; mais elle est encore sensible en aval du pont de l'Alma où l'eau m'a donné en moyenne 25 centièmes de milligramme d'ammoniaque à l'estacade de la prise de Chaillot, tandis qu'elle m'en fournissait 30 centièmes de milligramme à 50 mètres à gauche de cette estacade, près de la seconde pile du pont.

Au-dessus de Chaillot, depuis l'estacade jusqu'au pont d'Asnières, les usines de Grenelle, de Courbevoie, de Pu-

teaux et de Suresnes versent encore, sur la rive gauche, des eaux industrielles abondantes ; mais ces affluents sont trop limités pour produire des résultats considérables ; aussi l'eau épurée pendant ce long trajet par le départ successif des matières solides qu'elle charrie et par la combustion lente d'une partie des matières organiques qu'elle tenait en dissolution, arrive au pont d'Asnières peu chargée d'ammoniaque et offrirait au milieu du fleuve, à partir de ce point, une eau potable d'assez bonne qualité, si les égouts d'Asnières et de Clichy ne venaient bientôt la troubler de leurs déjections si infectes et si abondantes, qu'elles l'altèrent profondément et la rendent éminemment insalubre sur la rive droite, jusqu'à la prise de Saint-Ouen et bien au delà.

Telles sont les vicissitudes que présente l'eau de la Seine, depuis le pont d'Ivry où elle apporte à la ville de Paris le tribut inappréciable d'une masse d'eau supérieure aux exigences du présent et de l'avenir, et en même temps limpide, pure et salubre, jusqu'aux égouts d'Asnières et de Clichy, où elle reçoit des déjections qui l'infectent jusqu'au milieu de son courant, à une distance de plusieurs kilomètres.

En suivant, sur le tableau de mes expériences, les modifications qu'elle présente dans sa composition, aux stations diverses où je l'ai examinée en mai, juin et août, dans les conditions défavorables d'une grande sécheresse et d'un grand abaissement de son niveau, on voit que l'eau de la Seine, excellente au pont d'Ivry, altérée sensiblement et souvent troublée par son mélange avec la Marne, devient de plus en plus impure depuis sa rencontre avec la Bièvre jusqu'à Chaillot, où, quoique prise au point le plus convenable dans cet endroit, elle a perdu beaucoup de ses qualités primitives ; qu'à Neuilly, où la prise est moins heureusement située qu'à Chaillot, elle est moins pure encore ; qu'à Asnières, elle commence à s'épurer ; mais qu'altérée de nouveau par les égouts d'Asnières et de Clichy,

elle ne peut plus constituer une eau salubre qu'à 3 kilomètres en aval de ces égouts sur la rive gauche du fleuve.

Les proportions d'ammoniaque observées à ces différentes stations étant l'indice certain du degré de salubrité de l'eau qui s'y trouve, méritent particulièrement, Monsieur le Préfet, de fixer votre attention. La comparaison que vous pouvez en faire, sur le petit tableau ci-dessous, vous permettra de vous rendre, d'un seul coup d'œil, un compte exact de la salubrité relative de l'eau à chacun de ces points.

Tableau indiquant les quantités d'ammoniaque observées dans l'eau de la Seine et son insalubrité relative aux stations suivantes (mai et juin 1861).

STATIONS.	AMMONIAQUE pour 1 litre d'eau.	INSALUBRITÉ relative.
	centigr	
Pont d'Ivry, en plein courant.....	0,00008	1,00
Estacade de Chaillot.....	0,00026	3,25
Prise d'eau de Neuilly.....	0,00028	3,50
Nouvelle prise de Saint-Ouen.....	0,00020	2,50
Ancienne prise de Saint-Ouen.....	0,00230	28,70

De tous ces faits et de ces considérations, ne ressort-il pas avec la dernière évidence, Monsieur le Préfet, que le système général des eaux de Paris est éminemment défectueux; qu'il est regrettable, à tous égards, que les prises d'eau destinées à l'alimentation de la capitale aient été établies à Chaillot, à Neuilly, à Auteuil, à Asnières, à Saint-Ouen, c'est-à-dire en aval de Paris, dans des stations telles, qu'elles devaient puiser dans la Seine des eaux souillées de toutes les immondices d'une grande capitale, tandis que, placées en amont, au pont d'Ivry, dans la Seine primitive, pour ainsi dire, elles auraient livré aux Parisiens une eau de la meilleure qualité; que ces prises, d'ailleurs, établies pour la plupart à 12 ou 15 mètres de la berge, dans le courant le plus direct des déjections des égouts, au milieu des vases

et des atterrissements qu'ils déposent, ont été placées dans des conditions beaucoup moins favorables qu'elles ne l'auraient, en général, été en plein courant ; que les anciennes prises d'Asnières et de Saint-Ouen fournissaient aux consommateurs des eaux infectées par les égouts de ceinture et de Clichy; qu'il y avait urgence de les transporter au point où elles se trouvent depuis le 25 mai dernier; qu'elles ont été, sur l'avis du Conseil de salubrité, installées dans la situation la moins défavorable, et qu'elles fournissent aujourd'hui une eau qui laisse encore à désirer, sans doute, mais qui est au moins aussi salubre que celle de la prise de Chaillot.

L'administration municipale, en construisant le magnifique égout collecteur de la rive droite qui débouche à Asnières et affranchit l'intérieur de Paris de la plus grande partie des cloaques qui souillaient les berges de son fleuve, est entrée dans un excellent système, et on ne saurait trop approuver les travaux qu'elle a entrepris pour en étendre les bienfaits à la rive gauche. Mais en même temps qu'elle repoussait au dehors de la capitale ses immondices et ses déjections abondantes, n'aurait-elle pas dû comprendre que, par une conséquence nécessaire, elle devait déplacer les prises d'eau établies en aval de ces sources impures, et même ne plus demander qu'à la Seine, au sommet de Paris, qu'à la Seine garantie, par de sages règlements, de toute cause présente ou future d'altération grave dans son cours supérieur, le tribut de ces eaux salutaires et inépuisables qui pourraient être dispensées libéralement à toutes les parties de la grande cité, et qui arrivent si heureusement aux pieds de son enceinte agrandie, pour fournir à tous les besoins de ses habitants, pour féconder son industrie et entraîner, par des voies souterraines, les débris insalubres qu'elle doit rejeter incessamment loin de ses murs?

MÉMOIRE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE ET LA CAPACITÉ INDUCTIVE DES CORPS ISOLANTS;

PAR M. J.-M. GAUGAIN (1).

---

243. Les recherches sur l'influence dont j'ai rendu compte dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, février 1862) ont eu pour but d'établir d'une manière générale la théorie des condensateurs de forme quelconque, en rattachant cette théorie à celle de la propagation des courants. Mais dans ce premier travail je me suis borné à considérer le cas où l'influence s'exerce à travers l'air atmosphérique. Depuis lors, j'ai entrepris une série de nouvelles études dans le but de reconnaître ce qui arrive lorsque le diélectrique est un corps solide, tel que la gomme laque ou la gutta-percha. Le rôle de ces corps a été, comme on le sait, l'objet de très-nombreuses controverses; mais il ne m'a pas semblé que la question fût épuisée, et les résultats auxquels je suis arrivé sont pour la plupart assez différents de ceux qu'ont obtenus les observateurs qui ont étudié avant moi ce sujet délicat. Ne pouvant présenter ici un exposé complet des nombreux travaux qui ont précédé le mien, je me bornerai à mentionner et à discuter les diverses opinions qui ont été émises sur les questions dont je m'occuperai spécialement.

Avant d'indiquer le plan que j'ai suivi, je crois utile d'exposer d'abord quelques faits généraux.

---

(1) Les numéros placés en tête des alinéa de ce Mémoire font suite à ceux des Mémoires précédents publiés en mai et novembre 1860, octobre 1861 et février 1862 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 5; t. LX, p. 326; t. LXIII, p. 201, et t. LXIV, p. 174).

§ I. — FAITS GÉNÉRAUX.

La charge d'un condensateur dépend en général du temps pendant lequel il reste en communication avec la source électrique (244-248). — *Un condensateur formé d'un diélectrique solide et de deux armures doit être considéré comme un condensateur double* (249-252). — *Énumération des éléments divers qui font varier la grandeur de la charge* (253-255). — *Division du Mémoire* (256).

244. J'ai constaté, il y a quelque temps déjà (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 28 janvier 1861), que la quantité d'électricité qui s'accumule sur un câble télégraphique immergé, lorsque le fil intérieur est mis en communication avec une source électrique déterminée, peut varier considérablement suivant que le câble reste plus ou moins longtemps en rapport avec la source. Cette observation, qui a été le point de départ des recherches dont je vais rendre compte, est facile à vérifier. Un câble télégraphique n'est autre chose, comme on le sait, qu'un fil métallique enveloppé d'une couche isolante ordinairement formée de caoutchouc ou de gutta-percha. Lorsqu'un tel câble est plongé dans l'eau, il est clair qu'il constitue une véritable bouteille de Leyde, dont les armures sont, d'une part, le fil intérieur, et, de l'autre, l'eau qui enveloppe le câble. Ce condensateur, tout à fait semblable à ceux que j'ai étudiés précédemment (n° 158), peut être maintenu chargé pendant un temps plus ou moins long, de la manière indiquée (n° 162), et l'on peut ensuite *jauger* sa charge par la méthode décrite (n° 164).

Au lieu de plonger dans l'eau le fil métallique recouvert d'une substance isolante, il est plus commode d'appliquer sur cette substance une feuille mince d'étain qui constitue l'armure extérieure (*Pl. II, fig.* 1), et c'est ainsi que j'ai presque toujours opéré. Les câbles dont je me suis

servi n'avaient que 50 centimètres de longueur, et la couche isolante, formée de gutta-percha, avait 5 millimètres environ d'épaisseur. L'angle des feuilles d'or de l'électroscope qui indiquait la tension de la source était de 50 degrés (bien que les électroscopes à feuilles d'or ne soient pas des instruments comparables, cette indication peut donner une idée de la tension employée).

En opérant dans les conditions que je viens d'indiquer, j'ai trouvé qu'il fallait plus d'un quart d'heure pour charger à saturation le condensateur à gutta-percha, et que la charge maxima était à peu près triple de celle que l'on obtenait lorsque le condensateur n'était mis en communication avec la source que pendant une seconde ou deux.

J'ai constaté d'autre part que, pour ramener à l'état neutre le condensateur à gutta-percha chargé à saturation, il ne suffisait pas de mettre pendant un instant ses armures en communication au moyen d'un arc métallique, qu'il fallait maintenir pendant plus d'un quart d'heure cette communication pour faire disparaître toute trace d'électricité.

245. Les observations que je viens d'exposer m'ont tout naturellement conduit à rechercher si les autres corps isolants se conduisent comme la gutta-percha, et j'ai mis en expérience un assez grand nombre de substances; mais, pour cela, j'ai modifié la disposition de mes appareils. J'ai renoncé à opérer sur des condensateurs cylindriques, et ne me suis plus servi que de condensateurs plans, de carreaux fulminants. Non-seulement cette dernière forme est d'une construction plus commode, mais, en outre, elle permet de séparer du diélectrique l'armure chargée que l'on veut jauger, et cette manœuvre, qu'il serait très-difficile d'exécuter avec un condensateur cylindrique, est presque toujours indispensable. Si dans un cas donné il faut beaucoup de temps pour charger un condensateur à saturation, il en faut également beaucoup pour effectuer la décharge, quand on laisse les armures en place; alors il arrive

qu'une très-notable partie de l'électricité condensée dans ces armures échappe au jaugeage, la perte par l'air devenant relativement considérable quand le flux transmis à l'électroscope mesureur devient très-lent. Lorsque au contraire on détache du reste de l'appareil l'armure que l'on veut jauger, toute l'électricité dont elle est chargée devient instantanément libre, on peut la mesurer dans un intervalle de quelques minutes et la perte résultant de l'action de l'air sur les appareils est sans importance. Pour cette raison, j'ai presque toujours opéré sur des carreaux fulminants à armures mobiles (*fig.* 2). Je charge ces carreaux en mettant l'armure inférieure en communication avec le sol, et l'armure supérieure en communication avec la source (n° 162); puis, la charge effectuée, je mesure la quantité d'électricité accumulée sur l'armure supérieure au moyen de l'électroscope à décharge (n° 164). Pour éviter un flux trop rapide dans les premiers instants, je commence l'opération du *jaugeage* en laissant l'armure en place; mais à mesure que le dégagement d'électricité se ralentit, je l'écarte graduellement du diélectrique, de telle manière qu'à la fin de l'opération l'on puisse regarder comme nulle l'influence exercée par celui-ci.

246. Comme on vient de le voir, l'emploi des armures fixes peut devenir une cause d'erreur lors même qu'on se sert de la méthode du *jaugeage ;* mais cette cause d'erreur devient bien autrement importante lorsqu'on emploie, comme on l'a fait généralement, le procédé de Coulomb. Avec la balance de torsion, l'on ne mesure en réalité que la quantité d'électricité qui se trouve libre sur l'armure au moment où elle est touchée par le plan ou la boule d'épreuve dont on se sert pour l'explorer. Or nous verrons plus loin que la charge *totale* d'un condensateur peut varier entre des limites très-étendues, sans que la quantité d'électricité *libre* ou *transportable*, suivant l'expression de M. Faraday, éprouve aucun changement. Il résulte de là que si l'on vou-

lait se servir de la balance de Coulomb pour mesurer la charge *totale* d'un condensateur, sans déplacer les armures, on pourrait trouver que cette charge est absolument invariable, alors qu'en réalité elle varierait du simple au décuple.

247. En procédant de la manière indiquée au n° 245, j'ai reconnu que les corps isolants se comportent tous ou presque tous comme la gutta-percha. *Lorsque le diélectrique est un corps solide, la charge que reçoit un condensateur donné d'une source déterminée dépend en général du temps pendant lequel il reste en communication avec la source.* Ce fait, constaté par des expériences très-nombreuses, établit une différence importante entre l'air et le plus grand nombre des corps isolants; car, lorsque l'air seul sépare les armures d'un condensateur, la valeur de la charge est tout à fait indépendante du temps pendant lequel s'exerce l'action de la source.

248. Pour donner une idée de la lenteur excessive avec laquelle s'effectue dans certains cas l'accroissement de la charge, je vais citer les résultats d'une série d'expériences exécutées sur un petit carreau fulminant, composé d'un disque de soufre de 6 millimètres d'épaisseur et de deux armures mobiles. Le diamètre de ce condensateur était de 75 millimètres seulement. Les chiffres placés dans la colonne qui a pour titre *Quantité d'électricité condensée* représentent les charges du plateau collecteur; ils expriment le nombre des décharges fournies par l'électroscope mesureur (n° 164).

Durée de la charge.	Quantité d'électricité condensée.
Une fraction de seconde	22
30 secondes	28
2 minutes	30
4 minutes	33
8 minutes	35

Durée de la charge.	Quantité d'électricité condensée
16 minutes.	37
32 minutes.	39
64 minutes.	42

La charge 42, obtenue en 64 minutes, n'est pas encore la plus grande charge que l'appareil pût condenser.

Nous verrons plus loin que les diverses variétés de soufre ont des conductibilités très-différentes. Les résultats que je viens de citer n'appartiennent donc qu'au disque de soufre dont je me suis servi, et je les cite uniquement pour faire voir, d'une manière générale, la marche lente que suit, dans certains cas, l'accroissement de la charge.

249. Plusieurs savants, et notamment MM. Faraday (1) et Matteucci (2), ont constaté depuis longtemps que les corps isolants ont la propriété d'absorber ou de restituer lentement l'électricité, lorsqu'ils sont placés dans des conditions convenables, et les phénomènes d'absorption qu'ils ont observés ont, sans nul doute, une liaison très-intime avec les faits dont je viens de parler; cependant, il semble qu'il existe entre les uns et les autres une différence importante. En effet, l'on a généralement admis jusqu'à présent que, quand les armures d'un condensateur sont séparées par un corps isolant solide, l'électricité de chacune des armures pénètre dans la face contiguë du diélectrique, et il n'en est point certainement ainsi dans les expériences qui font l'objet de ce Mémoire. Voici la distribution d'électricité que j'ai toujours constatée : si nous désignons par A l'armure qui communique avec la source d'électricité et par B l'armure qui communique avec la terre, et si nous supposons que la source soit positive, la face du disque isolant qui se trouve en contact avec l'armure A prend l'électricité

(1) *Experimental Researches*, t. I, p. 387 à 391

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1849, t. XXVII, p. 162.

négative, et la face qui touche l'armure B prend l'électricité positive. En un mot, les choses se passent comme si le disque isolant était un corps conducteur, et que ce corps conducteur fût séparé des armures par des lames très-minces formées d'une substance complétement isolante. Un carreau fulminant, formé d'un disque isolant et de deux armures appliquées sur ce disque, doit donc être considéré, non pas comme un condensateur simple, mais bien comme un condensateur double, comme une batterie par cascade.

250. La distribution d'électricité que je viens d'indiquer se retrouve encore dans une pile de disques isolants. Si nous supposons que cette pile soit disposée verticalement et que l'armure placée sur le sommet soit en communication avec une source positive, l'armure de la base communiquant au sol, toutes les faces supérieures prendront l'électricité négative et toutes les faces inférieures prendront la positive.

251. Pour constater l'état électrique d'un disque isolant, j'emploie un procédé qui repose sur le fait d'observation que je viens de citer (n° 249) : j'applique sur ses deux faces deux armures mobiles, munies de manches isolants ; je touche simultanément ces deux armures, puis je les sépare, et je constate, au moyen d'un électroscope à feuilles d'or, la nature de l'électricité communiquée à chacune d'elles. Cette électricité, développée par influence, est toujours de signe contraire à celle que possédait la face contiguë du disque isolant. Cette marche me paraît plus sûre que celle qui a été le plus habituellement suivie, et qui consiste à approcher directement le disque isolant d'un électroscope. Si l'une des faces de ce disque est positive, par exemple, que l'autre face soit négative, mais que la charge positive l'emporte de beaucoup sur la négative, on pourra trouver de la positive sur les deux faces, lorsqu'on présentera directement le disque à l'électroscope ; quand, au contraire, on suit la marche que j'ai adoptée, on comprend que l'élec-

tricité accumulée sur une face ne s'oppose plus à la manifestation de l'électricité contraire qui réside sur la face opposée.

252. On arrive très-aisément, par cette méthode, à constater la distribution d'électricité indiquée dans le n° 249; seulement, il faut avoir soin de n'employer que des disques isolants bien secs et des armures également sèches. Cette condition est absolument indispensable. Je me suis assuré que lorsque les armures sont humides, la distribution de l'électricité peut se trouver complétement altérée. Lorsque l'une des armures seulement est humide, les deux faces du disque isolant prennent la même électricité que l'armure humide; quand les deux armures sont humides à la fois, les faces du disque isolant sont respectivement électrisées de la même manière que les armures qui les touchent, comme cela arrive dans le cas de la bouteille de Leyde à armures mobiles. Ces résultats sont d'ailleurs faciles à expliquer, en considérant que lorsqu'il existe une couche d'humidité interposée entre l'une des faces du disque isolant et l'armure métallique contiguë, cette couche d'humidité forme, à proprement parler, une seconde armure.

La source électrique employée dans toutes mes expériences a toujours été l'électroscope à cadran, décrit n° 4, et l'angle d'écartement des feuilles d'or n'a jamais dépassé 50 degrés, comme je l'ai dit plus haut.

253. Les faits que je viens d'exposer peuvent se résumer en disant : que les corps auxquels on donne le nom d'*isolants* possèdent, en général, une conductibilité plus ou moins grande; que cette conductibilité a pour effet d'augmenter graduellement la charge des condensateurs dont les corps isolants font partie; enfin, que ces condensateurs doivent être considérés, non comme des condensateurs simples, mais comme des batteries par cascades, résultant de l'accouplement de deux condensateurs simples. Ce dernier fait

ne peut s'expliquer qu'en admettant une résistance particulière qui empêche l'électricité de passer du corps isolant à l'armure contiguë, ou réciproquement. Cette résistance, que j'ai déjà eu occasion de mentionner précédemment, dépend sans aucun doute de la petite lame d'air qui se trouve toujours interposée entre l'armure et le corps isolant, lors même que les surfaces de l'une et de l'autre sont parfaitement planes; mais elle paraît varier aussi avec la nature de ce corps, alors que l'épaisseur de la couche d'air interposée semble rester la même. Je crois donc qu'il y a lieu d'introduire la considération d'une propriété nouvelle, à laquelle je donnerai le nom de *conductibilité extérieure*. Cette propriété, envisagée de la manière la plus générale, consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité franchit la surface de séparation de deux milieux contigus.

254. Il résulte de ce qui précède que la quantité d'électricité accumulée par un condensateur donné, que l'on met en communication avec une source déterminée, dépend en général de trois éléments : 1° de la durée de la charge; 2° de la conductibilité *intérieure* du diélectrique; 3° de sa conductibilité extérieure. J'ai défini, dans le numéro précédent, cette dernière conductibilité d'une manière suffisante, mais il me reste à préciser le sens que j'attache aux mots *conductibilité intérieure*. Je désigne par ce nom la conductibilité ordinaire, qui consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité se transmet d'un point à un autre point du même corps. J'ai adopté ces dénominations de *conductibilité intérieure* et *extérieure*, parce qu'elles sont déjà employées dans la théorie de la chaleur, mais je dois reconnaître que la première peut avoir l'inconvénient de faire naître dans l'esprit une idée inexacte. Comme nous le verrons plus loin, l'électricité peut se propager tout à la fois à la surface d'un diélectrique et au travers de sa masse, et, généralement, la conductibilité super-

ficielle est différente de la conductibilité de masse. On pourrait donc croire que la propriété désignée par le nom de *conductibilité intérieure* se rapporte exclusivement aux mouvements électriques qui s'effectuent dans l'intérieur de la masse; il n'en est pas ainsi, je considère la conductibilité de surface comme une conductibilité *intérieure*, et ne fais dépendre de la conductibilité *extérieure* que les mouvements électriques qui s'opèrent, soit entre deux corps différents, soit entre deux corps de même nature qui se touchent, mais ne forment point une masse continue.

255. D'après les vues de M. Faraday, la quantité d'électricité accumulée par un condensateur dépend, en outre, d'une propriété particulière que l'illustre physicien désigne sous le nom de *capacité inductive*.

256. On voit en définitive que la théorie des condensateurs devient extrêmement complexe dans le cas des diélectriques solides, et qu'elle embrasse une multitude de questions très-diverses. J'en examinerai successivement plusieurs dans ce Mémoire.

Je ferai, dans le § II, une étude plus approfondie de la conductibilité.

Dans le § III, je m'occuperai de la charge *maxima* correspondant à l'état d'équilibre.

Dans le § IV, j'étudierai la charge *minima* qui peut être considérée comme une mesure de la *capacité inductive*, et, à cette occasion, je discuterai avec quelques détails les diverses théories de l'*influence*.

Enfin, dans le § V, je m'occuperai de la *charge résiduelle*.

§ II. — Conductibilité.

Caractères particuliers de la résistance extérieure (257-262). — *Méthode pour écarter la conductibilité superficielle* (263-266).

257. J'ai indiqué (n° 249) quelle est la distribution de

l'électricité dans un condensateur formé d'un disque isolant et de deux armures appliquées sur ce disque. Lorsqu'un tel condensateur est chargé, il constitue, comme je l'ai dit, une véritable batterie par cascade, et puisque l'électricité de chaque armure ne se combine pas avec l'électricité de nom contraire qui se trouve en présence sur la face contiguë du diélectrique, il faut bien admettre qu'il existe une résistance qui s'oppose à cette recomposition. Cette résistance dépend de la propriété que j'appelle *conductibilité extérieure*, et je la désignerai elle-même par le nom de *résistance extérieure*. Nous allons voir qu'elle diffère essentiellement à certains égards de la *résistance intérieure* (résistance ordinaire) des corps conducteurs.

258. La distribution d'électricité indiquée dans le n° 249 ne se montre pas uniquement dans le cas où la *résistance extérieure* est absolument insurmontable; la même distribution subsiste, chose remarquable, alors même que l'électricité peut se transmettre du diélectrique à l'armure et réciproquement. Imaginons un carreau fulminant, composé d'un disque d'acide stéarique et de deux armures mobiles appliquées sur ce disque ; supposons que l'armure A soit en communication avec un électroscope à cadran maintenu à une tension invariable positive (n° 10), et que l'armure B communique avec un électroscope jaugeur (n° 7). En général, les décharges successives de ce dernier instrument accuseront le passage d'un flux qui, au bout d'un certain temps plus ou moins long, finira par devenir uniforme; mais, quelque prolongé que soit ce flux, la distribution de l'électricité dans le disque stéarique ne se modifiera. On pourra constater, par la méthode d'exploration du n° 251, que la face qui touche l'armure A reste indéfiniment négative, tandis que la face qui touche l'armure B reste indéfiniment positive. D'après cela, il est évident que le mouvement électrique qui se transmet à travers le carreau fulminant est tout à fait différent de celui qui se produirait si les armures A et B devenaient les bases d'un conducteur

cylindrique et homogène. Dans ce cas, la tension, partout positive, irait en décroissant de A en B, et toutes les tranches du conducteur cylindrique seraient traversées par un flux uniforme dirigé de A vers B. Les choses se passent tout autrement dans le cas du carreau fulminant : d'une part, il se produit dans l'intérieur du disque stéarique une décomposition incessante de fluide neutre, et, par suite, deux flux se dirigent en sens contraires, l'un négatif vers l'armure A, l'autre positif vers l'armure B ; ces flux vont sans cesse augmenter les quantités d'électricité accumulées sur les surfaces du diélectrique. D'une autre part, il se produit incessamment une recomposition de fluide neutre dans le petit espace qui sépare le disque stéarique de l'armure A, et une recomposition analogue a lieu dans l'espace qui sépare le diélectrique de l'armure B ; enfin, cette dernière recomposition ne peut s'effectuer sans que le fluide neutre de l'armure soit à son tour décomposé, et de cette décomposition résulte le flux positif transmis à l'électroscope mesureur. En définitive, il y a recomposition de fluide neutre dans l'intervalle compris entre l'armure A et le disque stéarique, décomposition dans l'intérieur de ce disque, recomposition dans l'intervalle qui le sépare de l'armure B, et enfin décomposition dans l'intérieur de cette armure elle-même.

259. On ne peut pas supposer que le flux transmis d'une armure à l'autre se propage par l'intermédiaire de l'air environnant. Comme la source électrique employée dans mes expériences n'a jamais eu qu'une faible tension, et que, d'un autre côté, les condensateurs sur lesquels j'ai opéré ont été placés dans des vases contenant des substances desséchantes, il n'y a pas eu de transmission possible à travers l'air. Je m'en suis assuré en substituant au condensateur à acide stéarique de l'expérience précédente un condensateur de mêmes dimensions, dont les armures n'étaient séparées que par une couche d'air. Avec ce dernier condensateur, il

n'y a pas eu du tout de flux transmis à l'électroscope mesureur.

260. Nous avons vu tout à l'heure (n° 258) que la distribution des tensions dans un système formé d'un disque stéarique et de deux armures métalliques est tout à fait différente de celle qui est obtenue dans un système de conducteurs dépourvus de *résistance extérieure*. La présence de cette espèce particulière de résistance peut encore être manifestée par un autre caractère qui n'est d'ailleurs lui-même qu'une conséquence de la distribution des tensions. Lorsqu'une source électrique constante est mise en rapport avec un électroscope à décharges par l'intermédiaire d'un des conducteurs médiocres que j'ai précédemment étudiés, d'un fil de coton par exemple, les décharges de l'électroscope se produisent à des intervalles égaux, quand *l'état permanent* est établi ; mais, jusque-là, elles se succèdent avec une rapidité croissante. En d'autres termes, le flux va en augmentant pendant la durée de l'*état variable*, et sa valeur maxima correspond à l'*état permanent*. Or, c'est le contraire qui arrive quand au fil de coton on substitue un disque stéarique pourvu d'armures métalliques, ou, plus généralement, un système de conducteurs qui présente une *résistance extérieure*. Alors le flux diminue graduellement pendant la durée de l'état variable, de sorte que la valeur qui correspond à l'état permanent est un minimum. Ce résultat est facile à expliquer : si nous conservons les notations du n° 258, le flux transmis à l'électroscope à décharges par l'armure B dépend de la décomposition du fluide neutre qui se produit dans cette armure. Or, dans l'état permanent, cette décomposition est précisément équivalente à la recomposition qui s'effectue dans le petit intervalle compris entre l'armure B et le disque stéarique ; elle est équivalente aussi à la décomposition de fluide neutre que subit le disque stéarique lui-même. Dans l'*état variable*, au contraire, la polarisation de ce disque va en augmentant,

et il en est de même de la charge négative accumulée sur l'armure B. Il résulte de là que, pendant la durée de l'*état variable*, la décomposition de fluide neutre qu'éprouve l'armure B doit non-seulement compenser la recomposition qui s'effectue entre elle et le disque stéarique, mais encore faire face à l'accroissement graduel que subit sa propre charge ; il est donc tout naturel que les décharges de l'électroscope aillent en se ralentissant graduellement tant que l'*état permanent* n'est pas établi.

261. Si, au lieu du disque stéarique unique employé dans l'expérience dont je viens de parler, on interpose entre les armures une pile de disques de même nature, tous ces disques se polarisent de la même manière, et par conséquent il y a alors décomposition de fluide neutre dans l'intérieur de tous les disques et recomposition dans chacun des petits intervalles qui les séparent. J'ai constaté d'ailleurs que l'on peut obtenir avec la cire, le spermaceti ou la gutta-percha, les mêmes résultats qu'avec l'acide stéarique.

262. Il est intéressant de remarquer que le mouvement électrique qui vient d'être décrit est précisément celui qui doit se produire au sein de tous les corps conducteurs, si le mécanisme intime de la *conduction* est tel que l'ont admis plusieurs physiciens, et notamment M. de la Rive. D'après les vues que ce savant a exposées dans son *Traité d'électricité* (t. II, p. 5), la propagation de l'électricité à travers les corps conducteurs consiste toujours dans une série de décompositions et de recompositions de fluide neutre ; les décompositions s'effectuent dans l'intérieur des molécules matérielles et les recompositions se produisent dans les espaces inter-moléculaires. Or, dans les expériences que je viens de citer, il me paraît hors de doute que les disques isolants subissent l'espèce de polarisation incessamment détruite et incessamment renouvelée que M. de la Rive attribue aux molécules des corps conducteurs.

263. D'après les définitions qui ont été adoptées (n°s 253

et 254), ces disques isolants doivent être considérés comme doués de *conductibilité intérieure* et de *conductibilité extérieure;* mais on peut se demander si la conductibilité *intérieure* appartient à toute la masse ou seulement à la surface des disques. On pourrait résoudre cette question en comparant des disques pleins à des disques creux de même dimension ; mais, outre qu'il y a une certaine difficulté à exécuter des disques creux, on n'est jamais parfaitement sûr que deux disques différents présentent exactement le même état de surface. J'ai donc eu recours à une autre méthode pour constater que toute la masse d'un corps isolant peut prendre part à la transmission de l'électricité. Pour l'étude de cette question, je suis revenu à l'emploi des condensateurs cylindriques ; j'ai opéré sur des bouts de *câbles télégraphiques*, c'est-à-dire sur des fils de cuivre recouverts de gutta-percha.

264. Si l'on prend un bout de câble de cette espèce, que sur une portion de sa surface extérieure on applique une feuille mince d'étain (*fig.* 1) et que l'on mette cette espèce d'armature en rapport avec un *électroscope à décharges*, en même temps que l'on fait communiquer le fil de cuivre intérieur avec une source constante d'électricité, on obtient une succession indéfinie de décharges qui se produisent à des intervalles égaux, lorsque l'état permanent est établi. Il est donc hors de doute qu'un flux électrique peut se propager du fil intérieur à l'armature extérieure ; mais il reste à savoir quelle voie suit l'électricité : si elle traverse l'épaisseur du cylindre de gutta-percha, ou bien si elle sort par les deux bouts du fil intérieur et va rejoindre l'anneau d'étain en cheminant exclusivement à la surface extérieure de la gutta-percha. Pour résoudre cette question, voici la méthode que j'emploie : j'applique sur un même bout de câble télégraphique trois rubans d'étain, de manière à former trois anneaux cylindriques, séparés par deux intervalles découverts (*fig.* 3) ; puis, le fil intérieur étant mis, comme tout à

l'heure, en communication avec une source constante d'électricité, je constate le flux transmis par l'anneau moyen, 1° en laissant les anneaux extrêmes isolés, 2° en faisant communiquer avec la terre ces mêmes anneaux : le flux transmis est mesuré par le nombre des décharges de l'électroscope qui se produisent dans un temps déterminé.

Il est aisé de comprendre que le résultat doit être tout différent suivant que l'électricité prend l'une ou l'autre des deux voies que je viens d'indiquer tout à l'heure. Si elle traverse l'épaisseur de l'enveloppe de gutta-percha, le flux transmis par l'anneau moyen n'est pas affaibli lorsqu'on met les anneaux extrêmes en communication avec le sol ; car, la source fournissant par hypothèse une quantité d'électricité illimitée, la tension du fil intérieur n'est pas diminuée. Si, au contraire, l'électricité se propage exclusivement à la surface de la gutta-percha, il est clair qu'en mettant les anneaux extrêmes en rapport avec la terre, on doit intercepter complétement le flux transmis par l'anneau du milieu.

Le procédé d'investigation que je viens de décrire ayant été appliqué à divers échantillons de câbles que l'administration des lignes télégraphiques a eu l'obligeance de mettre à ma disposition, j'ai trouvé qu'en général on affaiblissait très-peu le flux transmis par l'anneau du milieu, en mettant les anneaux extrêmes en communication avec le sol. C'est donc à travers l'épaisseur de la gutta-percha que se dirige la majeure partie de l'électricité transmise ; mais il y en a presque toujours aussi une certaine quantité qui se propage à la surface extérieure de la gutta-percha. On conçoit d'ailleurs que le rapport des quantités transmises par l'une ou l'autre voie doit varier avec l'épaisseur de la couche de gutta-percha et avec la longueur des espaces découverts qui séparent les anneaux extrêmes de l'anneau moyen.

265. Lorsque la gutta-percha reste longtemps exposée à

l'air, sa conductibilité superficielle s'accroît généralement avec le temps et peut devenir très-notable; mais pour faire disparaître cet accroissement accidentel de conductibilité, il suffit de laver la gutta-percha avec de l'eau ordinaire et de l'essuyer. J'ai depuis longtemps constaté que le lavage produit le même effet sur la tourmaline, la gomme laque (n° 25) et le verre. Il est probable que toutes ces substances exposées à l'air se recouvrent d'une couche invisible de matière qui les rend plus hygrométriques qu'elles ne le sont naturellement, et que cette couche est enlevée par le lavage; du moins les choses se passent comme s'il en était ainsi.

266. La méthode qui vient d'être décrite (n° 264) permet d'écarter la conductibilité superficielle, mais elle n'offre pas le moyen de mesurer isolément la conductibilité *extérieure* d'une part, et de l'autre la conductibilité *intérieure* qui appartient à la masse du diélectrique, car il est bien clair que le flux transmis par l'anneau moyen dans l'expérience du n° 264 dépend à la fois de ces deux propriétés. Il est très-difficile de faire la part de chacune d'elles, et, pour atteindre ce but, j'ai été conduit à employer des méthodes complexes et détournées; je me réserve d'exposer dans un autre travail les résultats que j'ai obtenus.

Lorsque au lieu d'employer des condensateurs cylindriques, tels que des câbles télégraphiques, on opère sur des carreaux fulminants, comme je l'ai fait dans le plus grand nombre des cas, on ne peut plus se débarrasser de la conductibilité superficielle par le procédé du n° 264. Alors, pour écarter autant que possible cette conductibilité, il devient nécessaire d'enfermer les condensateurs mis en expérience dans des vases qui contiennent des matières propres à absorber l'humidité. J'ai employé pour cet usage un grand vase cylindrique de verre D (*fig.* 6), dont le couvercle est percé de deux ouvertures placées, l'une au centre, l'autre à quelque distance du centre. Lorsque le

carreau fulminant est placé dans l'intérieur de ce vase cylindrique, le bâton de gomme laque qui forme le manche de son armure supérieure traverse librement l'ouverture centrale du couvercle, de telle sorte qu'on peut à volonté soulever l'armure et la remettre en place sans ouvrir le vase. La deuxième ouverture du couvercle laisse passer une tige métallique enveloppée de gomme laque *ab*, qui reste en communication permanente avec l'armure supérieure et la suit dans ses mouvements. Cette tige, mise alternativement en communication avec la source et avec l'électroscope mesureur F, sert à effectuer tour à tour la charge et la décharge du carreau fulminant.

§ III. — Charge maxima des condensateurs.

Exposé de la question (267-268). — A. *Cas où les armures sont séparées du diélectrique par des lames d'air* (269-286). — *Loi générale s'appliquant aux diélectriques homogènes* (269-274). — *Cette loi peut se trouver en défaut quand le diélectrique n'est pas doué de conductibilité dans toutes ses parties* (275-280). — *Résultats fournis par diverses variétés de soufre* (281-286). — B. *Cas où les armures sont directement appliquées sur le diélectrique* (287-288). — *Résumé du* § III (289).

267. Toutes les fois que le diélectrique est un corps solide, il résulte des notions exposées dans le § Ier que la charge d'un condensatsur donné, mis en rapport avec une source d'électricité constante, dépend du temps plus ou moins long pendant lequel s'exerce l'action de cette source; on peut donc se proposer de déterminer la plus grande valeur que puisse atteindre la charge, lorsque l'action de la source est indéfiniment prolongée. Théoriquement parlant, on conçoit que l'état d'équilibre ne doit s'établir qu'au bout d'un temps infini, mais en fait l'accroissement de la charge devient toujours inappréciable au bout d'un temps qui n'est pas très-considérable, lorsque le diélectrique n'a

qu'une faible épaisseur. La *charge limite* peut donc être déterminée par l'observation directe; cette détermination ne comporte aucune difficulté particulière, mais elle exige quelquefois beaucoup de temps en raison de la lenteur excessive avec laquelle la saturation s'opère dans certains cas.

268. En général, j'ai opéré pour la détermination des charges limites comme pour les recherches des paragraphes précédents : je me suis servi de petits carreaux fulminants composés de disques isolants à surfaces bien planes et d'armures métalliques également planes. Mais dans le plus grand nombre des cas, ces armures métalliques n'ont pas été directement appliquées sur le diélectrique, elles en ont été séparées par de petites lames d'air; pour donner à ces lames d'air une épaisseur déterminée, je me borne à coller sur chacune des armures trois pastilles de gomme laque plus ou moins épaisses (*fig.* 4). J'exposerai d'abord les résultats obtenus avec cette dernière disposition, parce que ce sont les plus simples ; j'examinerai ensuite le cas où les armures sont en contact avec le diélectrique.

A. *Armures séparées du diélectrique par des lames d'air.*

269. Lorsque les armures sont munies de pastilles de gomme laque, comme je l'ai indiqué tout à l'heure, on peut interposer entre elles des disques métalliques aussi bien que des disques isolants ; on obtient avec les uns comme avec les autres des condensateurs doubles, et il devient possible de comparer leurs charges respectives.

270. Considérons d'abord le cas où le disque interposé entre les armures métalliques est métallique lui-même; supposons qu'on charge le double condensateur formé par les trois disques à la manière ordinaire, en mettant l'armure inférieure en communication avec le sol, et l'armure supérieure en communication avec une source de tension déterminée : on pourra mesurer la charge accumulée dans

l'armure supérieure par le procédé de jaugeage habituel. Or, en procédant ainsi, on reconnaît d'abord que la charge obtenue avec un appareil déterminé et une source déterminée est indépendante du temps pendant lequel s'exerce l'action de la source, en d'autres termes que la *charge limite* est obtenue dans un temps inappréciable.

En second lieu, si l'on interpose successivement entre les pastilles de gomme laque des disques métalliques de même diamètre et d'épaisseurs différentes, on reconnaît que la charge accumulée dans l'armure supérieure est indépendante de l'épaisseur du disque moyen, autant du moins que cette épaisseur reste petite par rapport au diamètre commun des disques. Ainsi, dans une série d'expériences où j'employais des disques en zinc de 74 millimètres de diamètre, j'ai trouvé que la charge restait sensiblement la même pour un disque de 5 millimètres d'épaisseur et pour un disque de 39.

271. Après avoir constaté ces premiers résultats, qu'il était facile de prévoir à l'avance, j'ai substitué aux disques métalliques des disques isolants de même diamètre et d'épaisseurs variables, et j'ai déterminé pour chacun d'eux la valeur de la *charge limite*.

Je suis arrivé ainsi à cette conclusion, que la *charge limite est en général indépendante de la nature et de l'épaisseur du corps isolant sur lequel on opère*; toutes choses égales d'ailleurs, cette charge est la même pour un disque isolant quelconque que pour un disque métallique. Seulement, dans le cas d'un disque isolant, on n'obtient la charge limite qu'au bout d'un temps plus ou moins long, variable avec la nature et l'épaisseur du corps isolant, tandis que dans le cas d'un disque métallique la charge limite s'établit, comme nous l'avons vu, dans un temps inappréciable.

272. Je vais citer quelques-unes des expériences très-nombreuses qui m'ont conduit à cette conclusion. Je me suis servi pour ces expériences de disques dont le diamètre

commun était 75 millimètres; l'épaisseur des pastilles de gomme laque fixées aux armures était environ 2 millimètres; la tension constante de la source était indiquée par une divergence de 30 degrés des feuilles d'or de mon électroscope.

PREMIÈRE SÉRIE.

273. *Condensateur formé de trois disques métalliques.* — 1° En interposant entre les pastilles de gomme laque des disques de zinc d'épaisseurs diverses, j'ai trouvé que l'armure supérieure donnait toujours 21 décharges, lorsqu'on la soumettait au jaugeage.

Condensateur formé d'un disque stéarique et de deux disques métalliques. — 2° J'ai pris pour disque moyen un disque de 6 millimètres d'épaisseur, préparé avec l'acide stéarique qui sert à fabriquer les bougies; ce disque ayant été placé entre les armures métalliques, j'ai obtenu successivement les quantités d'électricité suivantes :

	Décharges.
Au bout de quelques instants.....	13
Après une charge de 5 minutes.....	20
Après une nouvelle charge de 10 minutes.	21

Ce dernier nombre étant précisément celui qui a été obtenu avec les disques de zinc, représente la charge maxima, et, par conséquent, 15 minutes sont plus que suffisantes pour obtenir sensiblement la charge limite dans le cas d'un disque stéarique de 6 millimètres.

3° Au disque stéarique de 6 millimètres j'ai substitué un disque de même nature et de même diamètre, mais de 17 millimètres d'épaisseur; j'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

	Décharges.
Après une charge de quelques instants....	9
Après une nouvelle charge de 5 minutes..	14
» 11 minutes.	14

	Décharges.
Après une nouvelle charge de 20 minutes.	16
» 2^h 15 minutes.	19
» 40 minutes...	20

Bien que la limite (21) fournie par le système des trois disques métalliques n'ait pas été tout à fait atteinte dans la dernière expérience, il me paraît certain qu'on y serait arrivé en prolongeant suffisamment la durée de la charge. Mais on voit que la saturation se ralentit singulièrement lorsque l'épaisseur du disque stéarique augmente; tandis qu'avec un disque de 6 millimètres on obtient la charge maxima dans un intervalle de temps plus petit que 15 minutes, $3^h 30^m$ ne suffisent pas pour atteindre la même limite lorsque l'épaisseur est portée à 17 millimètres, c'est-à-dire lorsque cette épaisseur varie à peine dans le rapport du simple au triple.

Si l'on voulait déterminer avec précision le temps nécessaire pour obtenir la charge limite, il ne serait pas permis d'ajouter les unes aux autres, comme je le fais ici, les durées des charges successives; il est bien clair, en effet, que la distribution des tensions qui s'établit pendant la durée d'une charge se détruit en partie pendant le jaugeage subséquent. Mais je n'ai point eu la prétention de fixer le temps nécessaire pour atteindre la charge maxima; j'ai voulu seulement me faire une idée grossière de la marche que suit la saturation du diélectrique. Je me réserve de déterminer ultérieurement la loi suivant laquelle se forment les accroissements progressifs de la charge.

SECONDE SÉRIE.

274. J'ai comparé, dans cette série, des disques de gutta-percha, de gomme laque et de soufre, qui tous avaient le même diamètre, 75 millimètres, et la même épaisseur, 6 millimètres. La tension de la source était indiquée, comme pour la série précédente, par une divergence des feuilles d'or de 30 degrés; mais comme les appareils avaient

été déplacés dans l'intervalle des deux séries, la valeur de cette tension n'était sans doute pas exactement la même.

Condensateur formé de trois disques métalliques. — La charge accumulée par l'armure supérieure de ce double condensateur a donné au jaugeage 22 décharges.

Condensateur formé d'un disque de gutta-percha et de deux armures métalliques.

	Nombre de décharges obtenues par le jaugeage.
Après une charge de quelques instants.....	15
Après une nouvelle charge de 5 minutes...	17
» de 10 minutes...	21
» de 20 minutes...	22

Condensateur formé d'un disque de gomme laque et de deux armures métalliques. — Le disque de gomme laque employé contenait une petite quantité de térébenthine de Venise. La gomme laque pure ne pouvant être amenée à un état de liquidité parfaite, on est obligé, lorsqu'on veut la mouler, d'y mêler un peu de galipot ou de térébenthine de Venise. Le disque de mon expérience avait été exactement plané sur le tour.

	Nombre de décharges obtenues par le jaugeage.
Après une charge de quelques instants.....	14
Après une nouvelle charge de 5 minutes...	20
» de 20 minutes...	22

Condensateur formé d'un disque de soufre et de deux armures métalliques. — Le disque de soufre dont je me suis servi avait été, comme celui de gomme laque, dressé sur le tour.

	Nombre de décharges obtenues par le jaugeage.
Après une charge de quelques instants...	15
Après une charge de $7^h 30^m$.....	21

Il me paraît certain que la limite 22 eût été atteinte, si l'expérience eût été suffisamment prolongée.

Il faut remarquer, du reste, que la résistance *extérieure* n'est jamais rigoureusement insurmontable; lors même que des lames d'air d'une certaine épaisseur séparent les armures du diélectrique, comme dans le cas des expériences actuelles, ces lames d'air peuvent être franchies, sinon par voie de *conduction*, du moins par voie de *convection* ou de *transport*, suivant le langage de M. Faraday. Le flux qui les traverse est à la vérité très-petit, mais il cesse pourtant de pouvoir être négligé, lorsqu'il devient comparable au flux établi dans l'intérieur du diélectrique même. On retombe alors réellement dans le cas d'une résistance *extérieure* surmontable, cas qui sera examiné n° 287.

275. Les expériences qui précèdent justifient, comme on le voit, la conclusion que j'ai fait connaître tout d'abord, et l'on peut dire que cette conclusion est évidente par elle-même, du moment que l'on considère les corps isolants comme doués d'une véritable conductibilité; si les corps isolants, en effet, transmettent l'électricité de la même manière que les métaux, bien qu'avec une facilité moindre, il paraît clair que la distribution électrique doit toujours finir par être la même dans l'état d'équilibre pour les corps isolants et pour les métaux.

Mais si l'on admet qu'il existe des substances complétement dépourvues de conductibilité, et si l'on imagine un diélectrique formé de parties conductrices séparées les unes des autres par des parties isolantes, on conçoit qu'un tel diélectrique, placé entre deux armures métalliques, constituera non plus un condensateur double, mais une batterie par cascade à éléments plus ou moins nombreux. La charge limite fournie par une telle batterie ne pourra plus avoir la même valeur que dans le cas d'un diélectrique homogène conducteur; cette valeur dépendra tout à la fois de la conductibilité, du nombre, des dimensions, et des

positions respectives des masses conductrices disséminées dans la masse isolante.

276. Or, il est possible de réaliser un milieu tel que je viens de le définir. Si l'on prend une boîte métallique, de forme cylindrique et à bords peu élevés (*fig.* 5), que l'on tasse dans cette boîte de la fleur de soufre, de manière à la remplir complétement; puis, qu'avec une lame de couteau bien plane on dresse la surface supérieure de la masse de soufre, on obtient une espèce de gâteau qui peut servir à former un carreau fulminant, tout aussi bien qu'un disque compacte. La boîte métallique qui contient la fleur de soufre constitue l'armure inférieure; pour former l'armure supérieure, on prend un disque métallique dont le diamètre soit plus petit de 15 à 20 millimètres que celui du gâteau. Si l'on ne veut pas qu'il y ait de contact entre la surface du soufre et l'armure supérieure, il suffit de fixer sur le fond de la boîte qui contient le gâteau trois petites tiges de gomme laque dont les sommets dépassent de 1 ou 2 millimètres la hauteur de la boîte, et par conséquent celle du gâteau.

277. Comme je viens de le dire, on peut opérer sur des gâteaux composés de poussières agglomérées, comme sur des disques pleins; cependant, je dois signaler une difficulté particulière que présentent les expériences relatives à ces sortes de gâteaux : presque toujours ils se trouvent très-fortement électrisés par les frottements inévitables qu'exige leur préparation, et je n'ai pas trouvé de moyen commode pour les débarrasser de l'électricité qu'ils ont ainsi acquise. Lorsqu'il s'agit de ramener à l'état naturel un disque compacte, il suffit d'approcher la surface électrisée de la flamme d'une lampe à alcool, et de la maintenir dans cette position pendant un temps plus ou moins long; mais on conçoit que cette méthode ne peut guère être appliquée à des gâteaux, qui, le plus souvent, sont complétement dépourvus de consistance. J'ai renoncé, en conséquence, à ramener à l'état neutre les gâteaux sur lesquels j'ai opéré, et j'ai pris

le parti de tenir compte de leur électricité inhérente.

Pour cela, je suis obligé de faire une détermination de plus; avant de mesurer la charge que prend l'armure supérieure du gâteau, lorsqu'elle est mise en communication avec la source dans les conditions déterminées de l'expérience, je mets cette armure en place, et je la charge au moyen du gâteau même, comme au moyen d'un électrophore, c'est-à-dire que laissant de côté la source électrique, je fais communiquer pendant un instant les deux armures du condensateur avec le sol; cela fait, je romps cette communication, j'enlève, par le moyen de son manche isolant, le disque qui forme l'armure supérieure, et je *jauge* à la manière ordinaire la charge que cette manœuvre lui a communiquée. Cette charge, que j'appellerai *charge en électrophore*, est ensuite retranchée de celle qui est fournie par la source, et la différence représente la charge que l'on aurait obtenue dans la seconde opération, si le gâteau eût été à l'état neutre. J'ai constaté, par des expériences directes, que la charge développée dans l'armure par l'électricité inhérente au diélectrique s'ajoute à celle que la source fournit à cette même armure.

Dans ce qui vient d'être dit, je suppose que la charge en électrophore et la charge fournie par la source sont de mêmes signes; si elles étaient de signes contraires, on comprend que pour corriger la valeur de la seconde il faudrait ajouter à celle-ci le nombre qui représente la première.

278. En opérant sur des gâteaux de fleur de soufre disposés de la manière indiquée dans le n° 276, j'ai reconnu que la valeur de la charge obtenue était indépendante de sa durée, ou, en d'autres termes, que la charge limite était obtenue dans un temps inappréciable; j'ai trouvé, en outre, que cette charge limite était de beaucoup inférieure à celle qui aurait été fournie par un disque de métal de mêmes dimensions que le gâteau de soufre. Toutes les variétés de soufre que l'on trouve dans le commerce ne

donnent pas, je dois le dire, les mêmes résultats : nous reviendrons plus loin sur ce point, et nous verrons que des gâteaux formés avec certaines poussières de soufre se saturent lentement comme des disques compactes. Mais, en général, la fleur de soufre se comporte comme je l'ai dit tout à l'heure, et peut être considérée comme une substance dépourvue de conductibilité.

279. Maintenant, supposons que dans un gâteau formé avec la variété de fleur de soufre qui ne possède pas de conductibilité on introduise quelques gouttes d'huile d'olive ou d'huile d'œillette : on obtiendra un diélectrique composé de parties conductrices et de parties isolantes, et il est aisé de prévoir comment devra s'effectuer la charge d'un tel diélectrique, suivant la proportion d'huile incorporée au soufre. Si l'huile que nous supposons répartie uniformément dans toute la masse du soufre est en proportion suffisante pour former un réseau continu qui s'étende d'une surface à l'autre du gâteau, la charge limite sera la même que si le gâteau était remplacé par une substance métallique. Si, au contraire, la proportion d'huile est assez petite pour que les masses liquides éparses au milieu du soufre ne communiquent pas entre elles de manière à former un système continu, l'on conçoit que la charge devra croître avec le temps, mais qu'elle pourra rester beaucoup au-dessous de la valeur fournie par un corps métallique.

280. L'expérience confirme pleinement ces prévisions : tant que la proportion d'huile dépasse une certaine limite, cette proportion peut augmenter ou diminuer sans que la valeur de la charge maxima varie ; seulement il faut, pour arriver à cette chaleur maxima, un temps d'autant plus court que la quantité d'huile introduite dans le soufre est plus considérable. Quand, au contraire, la proportion s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, alors non-seulement l'accroissement de la charge devient plus lent, mais la valeur de la charge maxima diminue elle-même en même temps que la proportion d'huile.

Pour exécuter les expériences dont je viens d'indiquer le résultat général, je me suis servi de gâteaux de fleur de soufre dont le diamètre était de 100 millimètres et dont l'épaisseur était de 6 millimètres pour une série d'expériences, de 12 millimètres pour une autre série. Ces gâteaux étaient renfermés dans des boîtes de carton revêtues intérieurement d'une feuille d'étain. L'armure supérieure des carreaux fulminants était formée par un disque de zinc de 76 millimètres de diamètre.

281. La fleur de soufre, légèrement humectée d'huile, n'est pas le seul corps qui fasse exception à la règle du n° 271. Beaucoup d'autres diélectriques, compactes ou formés de poussières agglomérées, se comportent de la même manière, et je mentionnerai particulièrement les résultats fournis par diverses variétés de soufre. Ce corps peut subir des modifications très-diverses, comme les travaux de M. Regnault, Deville et Berthelot nous l'ont appris, et il était naturel de penser que sa conductibilité électrique se modifie en même temps que ses autres propriétés ; c'est en effet ce que l'expérience constate.

282. J'ai étudié d'abord les deux variétés types : le soufre *amorphe* et le soufre *octaédrique*. M. Berthelot ayant eu la bonté de mettre à ma disposition des échantillons de ces deux substances, je m'en suis servi pour préparer des gâteaux qui ont été disposés de la manière indiquée n° 276, et voici les résultats que j'ai obtenus :

La charge du condensateur formé avec le soufre *amorphe* ne croît pas avec la durée de la charge.

La charge du condensateur formé avec le soufre *octaédrique* croît avec le temps ; mais sa valeur maxima reste beaucoup au-dessous de celle qu'on obtient en substituant au soufre un disque métallique de même dimension. Le rapport de la plus grande charge observée à la plus petite a été de 1,25 environ.

Le soufre *amorphe* se présente, comme on le sait, sous

la forme d'une poussière excessivement ténue ; il a été employé dans cet état. Le soufre *octaédrique*, qui s'obtient en cristaux, a été préalablement réduit en poudre fine avant d'être mis en expérience.

283. La fleur de soufre, le soufre précipité du commerce et la poussière obtenue en pilant du soufre en canons, se comportent à peu près comme le soufre *amorphe*, en ce sens du moins que, pour toutes ces variétés de soufre, la grandeur de la charge est presque complétement indépendante de sa durée.

284. Le soufre naturel, au contraire, se comporte comme le soufre *octaédrique*, lorsqu'il est mis en expérience dans les mêmes conditions que celui-ci, c'est-à-dire sous forme de poudre fine. J'ai obtenu des résultats un peu différents en opérant sur un cristal naturel de grande dimension. Ce cristal a été placé entre les deux armures métalliques d'un condensateur; l'armure supérieure était supportée par trois petites tiges de gomme laque fixées à l'armure inférieure ; le cristal de soufre, de forme irrégulière, ne remplissait qu'une partie de l'intervalle compris entre ces armures, et, malgré cette circonstance défavorable, la charge maxima a été presque double de la charge minima.

285. Le soufre mou, que l'on obtient en versant dans de l'eau froide du soufre porté à une température élevée, se présente sous formes de cordelettes élastiques qu'il ne serait pas possible de soumettre à une trituration ; mais ces espèces de petites cordes peuvent être divisées avec des ciseaux, et les fragments ainsi obtenus peuvent servir aussi bien que des poussières fines à former des gâteaux tels que ceux dont il a été question dans les numéros précédents. Un gâteau de cette espèce m'a donné les résultats suivants :

Le jour où le soufre mou a été préparé, le rapport de la charge maxima à la charge minima a été 1,44.

Le surlendemain, ce même rapport s'est trouvé réduit à 1,22. Enfin, au bout de trois semaines, il est devenu égal

à l'unité, c'est-à-dire que la valeur de la charge est devenue indépendante de sa durée.

On voit que la conductibilité électrique du soufre mou se modifie en même temps que ses autres propriétés.

286. Je citerai enfin les observations faites sur deux disques compactes, obtenus en coulant dans des moules de carton du soufre fondu à deux températures différentes. Ces températures n'ont pas été exactement mesurées, mais l'une était peu supérieure au point de fusion, et l'autre correspondait à peu près au maximum d'épaississement du soufre. Pour le disque préparé à une basse température, la grandeur de la charge est restée tout à fait indépendante de sa durée. Pour le disque obtenu à une température élevée, le rapport de la charge maxima à la charge minima a été 1,36.

Dans les expériences qui m'ont fourni ces résultats, les disques de soufre ont été mis en contact immédiat avec leurs armures, et, par conséquent, ces expériences auraient dû être placées dans la division B de ce paragraphe ; je les ai placées ici pour réunir tout ce qui se rapporte à la charge maxima des diverses variétés de soufre.

Si l'on admet en principe que les corps homogènes conducteurs doivent tous donner la même charge maxima, il résulte des observations qui précèdent que les diverses variétés de soufre doivent être considérées comme des mélanges formés en proportions diverses d'une substance parfaitement isolante et d'une substance conductrice.

B. *Armures en contact avec le diélectrique.*

287. Lorsque les armures touchent le corps isolant, ce qui est le cas des carreaux fulminants ordinaires, la charge limite est de beaucoup plus forte que celle qui est obtenue en interposant de minces lames d'air entre le diélectrique et ses armures ; il faut aussi beaucoup plus de temps pour atteindre la charge maxima dans le premier cas que dans

le second, et, par suite de cette circonstance, il devient assez difficile de comparer entre elles les charges limites fournies par des diélectriques différents. Cependant les résultats auxquels je suis arrivé me paraissent établir d'une manière certaine que, dans certains cas, la charge limite varie avec la nature du diélectrique.

Ainsi, dans une expérience, j'ai comparé deux carreaux fulminants de mêmes dimensions, qui avaient pour diélectrique, l'un la gutta-percha et l'autre l'acide stéarique, et j'ai obtenu les résultats suivants (la tension de la source étant marquée par une divergence des feuilles d'or de 50 degrés) :

	Acide stéarique.	Gutta-percha.
Après une charge de 20 minutes.....	103	111
Après une nouvelle charge de 40 minutes.	121	132
Après une nouvelle charge de $1^h 20^m$....	126	144

Les charges obtenues au bout de $2^h 20^m$ ne sont pas encore bien sûrement les véritables maxima; mais si l'on considère que la supériorité du condensateur à gutta-percha va toujours en augmentant avec la durée de la charge, il paraît hors de doute que la limite ne saurait être la même pour les deux condensateurs.

Dans une autre expérience où la tension de la source était marquée par une divergence des feuilles d'or de 20 degrés seulement, les charges obtenues avec les mêmes condensateurs ont été :

Pour l'acide stéarique, au bout de 4 heures.	77
Pour la gutta-percha, au bout de 2 heures..	100

288. Ces résultats, au premier abord, semblent être en contradiction absolue avec ceux qui ont été obtenus dans le cas où le diélectrique était séparé de ses armures par des lames d'air; mais il faut remarquer que les conditions de la saturation varient complétement avec la disposition des

armures : quand ces armures se trouvent séparées du diélectrique par des lames d'air, ou plus exactement lorsque la résistance extérieure du diélectrique est insurmontable, la charge croît indéfiniment, et l'on comprend que sa limite doit être indépendante de la conductibilité du diélectrique. Quand au contraire la résistance extérieure peut être surmontée, que l'électricité peut se transmettre du diélectrique aux armures, l'équilibre s'établit lorsque la quantité d'électricité décomposée dans l'intérieur du diélectrique est précisément égale aux quantités qui se recomposent dans les petits intervalles qui séparent le diélectrique des armures ; cet état d'équilibre est obtenu au bout d'un temps fixe, déterminé par la condition qui vient d'être indiquée, et il est bien clair que la charge correspondant à cet état doit dépendre tout à la fois de la conductibilité intérieure, de la conductibilité extérieure et de l'épaisseur du diélectrique.

289. Tout ce qui vient d'être dit sur les charges maxima peut être résumé de la manière suivante :

Lorsque la résistance *extérieure* du diélectrique n'est pas insurmontable, la charge maxima correspondant à une tension donnée de la source varie avec la résistance *intérieure*, la résistance *extérieure* et l'épaisseur du diélectrique.

Lorsque la résistance *extérieure* peut être considérée comme insurmontable, la charge maxima correspondant à une tension donnée de la source est indépendante de la nature et de l'épaisseur du diélectrique, autant du moins que cette épaisseur reste petite par rapport à la surface du condensateur.

Cependant cette dernière loi peut se trouver en défaut lorsque le diélectrique est un mélange de parties conductrices et de parties isolantes, et que la proportion des parties conductrices s'abaisse au-dessous d'une certaine limite ; alors la valeur de la charge maxima décroît en même temps que le nombre des éléments conducteurs.

§ IV. — Charge minima. — Capacité inductive.

Exposé de la question (290). — *Méthode d'observation* (291-292). — *De très-petites variations dans la durée de la charge peuvent faire varier sa grandeur* (293). — *L'ordre des capacités inductives varie lui-même avec la durée de la charge* (294-296). — *Examen des diverses théories de l'influence* (297-305). — *La capacité inductive varie avec la densité du diélectrique* (302). — *Charges maxima et minima des diverses variétés de soufre.*

290. La nouvelle théorie de l'*influence*, mise en avant par M. Faraday, il y a une vingtaine d'années, a donné lieu, comme on le sait, à de nombreuses controverses, et il n'est pas admis par tous les physiciens que la *capacité inductive* soit une propriété à part, distincte de la conductibilité ordinaire. Mais le problème de la détermination des *capacités inductives*, envisagé de la manière que je vais indiquer, est une question purement expérimentale qui peut être traitée abstraction faite de toute idée théorique.

Suivant les vues de M. Faraday, la *capacité inductive* consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité neutre se décompose et se recompose dans l'intérieur d'une même molécule, tandis que la *conductibilité* consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité d'une molécule se transmet aux molécules voisines. Mais si l'on s'en tenait à ces notions, il paraîtrait fort difficile, sinon impossible, de distinguer les effets de la *capacité inductive* de ceux de la conductibilité ordinaire, et pour isoler les premiers, M. Faraday n'a trouvé d'autre moyen que de charger et décharger *rapidement* les condensateurs dont il s'est servi. Or, il me paraît évident qu'en opérant de cette manière, on introduit une nouvelle notion qui consiste à admettre que la capacité inductive

peut se manifester complétement dans un temps inappréciable, tandis que la conductibilité exige toujours, pour développer ses effets, un temps plus ou moins long. Si l'on prend ce caractère comme une définition, on peut poser en termes précis le problème de la détermination des *capacités inductives*.

Comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, la charge d'un condensateur donné, mis en communication avec une source d'électricité déterminée, dépend du temps pendant lequel cette communication reste établie (il en est ainsi, du moins pour la très-majeure partie des diélectriques solides). D'après cela, cette charge doit avoir une valeur maxima et une valeur minima, et la recherche de ces deux limites constitue deux problèmes parfaitement déterminés. Or, il résulte des considérations qui viennent d'être exposées, que la limite inférieure des charges est précisément ce que l'on a désigné sous le nom de *capacité inductive*.

291. Pour l'étude de la charge minima, j'ai suivi exactement la même marche que pour la détermination de la charge maxima. J'ai construit avec des diélectriques différents une série de carreaux fulminants de mêmes dimensions; je les ai successivement chargés en les mettant en communication pendant un temps déterminé avec une source électrique de tension invariable, et dans chaque cas j'ai mesuré la quantité d'électricité accumulée sur l'armure *influençante* par la méthode du *jaugeage*.

292. Seulement, dans les expériences où j'ai voulu réduire la durée de la charge à un très-court intervalle de temps, j'ai fait usage d'un appareil particulier dont je vais indiquer la construction. Cet appareil (*fig.* 6, *c*) est principalement composé d'une petite auge de laiton qui conserve une position fixe et d'une pointe d'acier à laquelle on peut communiquer un mouvement rapide. L'auge de laiton, de forme rectangulaire, a 3 millimètres de largeur et 20 mil-

limètres de longueur ; elle est fixée au sommet d'une colonne de caoutchouc durci, et communique métalliquement avec la source de tension déterminée qui doit fournir l'électricité au condensateur. La pointe d'acier, isolée au moyen d'une seconde tige de caoutchouc durci, communique métalliquement avec l'une des armures du condensateur qu'il s'agit de charger ; l'autre armure est en communication avec le sol. Lorsque l'on veut se servir de l'appareil, on remplit complétement d'eau l'auge de laiton, de manière que le liquide s'élève au-dessus de ses parois, et l'on s'arrange de manière que la pointe d'acier vienne, dans son mouvement rapide de translation, couper en travers la crête du ménisque formé par la surface liquide. Cette condition est facile à remplir, parce que la colonne de caoutchouc durci qui porte la petite auge est fixée au socle de l'appareil par le moyen d'une vis, et peut en conséquence être élevée ou abaissée à volonté. Il me reste à parler du mécanisme très-simple qui sert à mettre en mouvement la pointe d'acier ; la tige de caoutchouc durci qui la porte est fixée à l'extrémité libre d'un faisceau de lames de ressorts, qui est lui-même attaché au bâti de l'appareil par son extrémité opposée. Ce ressort peut être bandé au moyen d'une tige de fer reliée à son extrémité libre, et on le maintient dans cette position à l'aide d'un verrou qui vient s'engager dans une entaille que présente la tige de fer. Lorsqu'on soulève ce verrou, le ressort retourne vers sa position d'équilibre, et entraînant avec lui la pointe d'acier, lui fait décrire, avec une grande rapidité, un arc vertical. Il s'établit ainsi entre la source d'électricité et le condensateur une communication dont la durée n'excède pas, je crois, $\frac{1}{100}$ de seconde.

293. En procédant comme je viens de le dire, j'ai constaté que dans certains cas au moins la quantité d'électricité condensée diminue en même temps que la durée de la charge, alors même que l'on se borne à considérer de petits intervalles de temps. Ainsi, j'ai trouvé que les charges

d'un carreau fulminant, construit avec l'acide stéarique du commerce, étaient exprimées par les nombres suivants, en prenant pour unité la charge d'un condensateur *à air* de même dimension que le condensateur *à acide stéarique*.

Durée de la charge.	Quantité d'électricité condensée.
Une petite fraction de seconde.	1,30
2 secondes.....	1,85
60 secondes.....	2,71
Plusieurs heures.....	7

Il résulte de là que si la conductibilité et la capacité inductive sont deux propriétés distinctes, conformément aux vues exposées dans le n° 290, il faut, pour éliminer la première, opérer plus rapidement qu'on ne l'a fait jusqu'ici. Les physiciens qui se sont occupés de la détermination des capacités inductives n'ont pas, en général, noté le temps pendant lequel leurs condensateurs sont restés chargés, et M. Faraday se borne à mentionner qu'il a opéré rapidement; mais je crois qu'il faut au mois 3 ou 4 secondes pour exécuter les manœuvres que sa méthode comporte, et il est hors de doute que dans cet intervalle de temps la conductibilité peut, quelquefois au moins, manifester son action, puisque, dans l'exemple cité, la quantité d'électricité condensée se trouve réduite à peu près d'un quart, lorsqu'on passe de la durée de charge 2 secondes à une durée que j'évalue grossièrement à $\frac{1}{100}$ de seconde.

Il ne m'a pas été possible de réduire la durée de la charge au-dessous de cette fraction de seconde; mais il me paraît probable que, même dans ce petit intervalle de temps, la conductibilité exerce encore une certaine action, et je suis porté à penser que pour l'acide stéarique la véritable valeur de la *charge minima* est l'unité, ce qui revient à dire que l'acide stéarique a précisément la même capacité inductive que l'air.

294. En réalité, ce que l'on a mesuré jusqu'à présent

sous le nom de *coefficient de capacité inductive* ou de *pouvoir inducteur spécifique,* ce n'est pas la *charge minima,* c'est la charge correspondant à un certain intervalle de temps qui n'a pas été déterminé avec précision, mais qui paraît avoir été généralement de plusieurs secondes. Si les nombres obtenus par divers observateurs ne sont pas très-différents les uns des autres, cela tient sans doute à ce que tous ont suivi à peu près le même procédé d'observation, et que la durée de la charge a toujours été à peu près la même ; car il est hors de doute que, pour des durées de charge différentes, on obtient des coefficients de capacité inductive différents ; on peut en juger par les deux séries d'observations qui suivent :

Durée de la charge : une fraction de seconde.

	Capacité inductive rapportée à celle de l'air.
Acide stéarique.....	1,30
Spermacéti	1,47
Cire.....	1,50
Caoutchouc vulcanisé....	1,50
Gomme laque.....	1,53
Soufre.....	1,57
Gutta-percha	1,60

Durée de la charge : 2 secondes.

	Capacité inductive rapportée à celle de l'air.
Soufre.....	1,71
Caoutchouc vulcanisé....	1,78
Spermacéti	1,85
Acide stéarique.....	1,92
Gutta-percha	2,07
Gomme laque.....	2,07
Cire	2,21

295. Non-seulement les rapports des *coefficients de capacité inductive* varient avec la durée des charges, mais

leur ordre de grandeur varie lui-même pour quelques-uns des corps sur lesquels j'ai opéré. Ainsi l'acide stéarique l'emporte notablement sur le soufre lorsque la durée de la charge est de 2 secondes, et c'est au contraire le soufre qui l'emporte sur l'acide stéarique lorsque la durée de la charge est réduite à une petite fraction de seconde. Ce fait, qui n'avait point encore été signalé, je crois, semble au premier abord fournir un argument décisif en faveur des vues de M. Faraday. Il paraît impossible, en effet, de rendre compte de l'interversion observée au moyen de la seule conductibilité ; cependant l'on peut se dispenser de recourir à aucune propriété nouvelle, si l'on admet que l'un au moins des diélectriques présente une certaine hétérogénéité de composition ou de structure. Concevons en effet, d'une part, un diélectrique homogène doué d'une faible conductibilité, d'autre part un diélectrique composé d'une masse absolument isolante, au milieu de laquelle se trouvent disséminées de petites masses d'une autre substance parfaitement conductrice : il est aisé de comprendre que le second diélectrique pourra l'emporter sur le premier, lorsque la durée des charges sera suffisamment petite, et qu'au contraire le diélectrique homogène prendra le dessus lorsque les charges seront suffisamment prolongées.

296. Je suis parvenu à démontrer directement cette influence de l'hétérogénéité au moyen de deux gâteaux de fleur de soufre qui contenaient, l'un une petite quantité d'eau, l'autre une proportion un peu plus grande d'huile d'olive. Ces deux gâteaux, dont les dimensions étaient exactement les mêmes, étaient disposés de la manière indiquée dans le paragraphe précédent, n° 276 ; ils ont donné les résultats suivants :

Durée de la charge : une fraction de seconde.

	Décharges.
Gâteau contenant de l'eau....	48
Gâteau contenant de l'huile..	32

Durée de la charge : 5 minutes.

	Décharges.
Gâteau contenant de l'eau....	62
Gâteau contenant de l'huile..	80

On voit qu'une certaine hétérogénéité des diélectriques peut produire une interversion dans l'ordre de grandeur des charges, tout à fait analogue à celle qui a été obtenue avec les disques de soufre et d'acide stéarique, et il paraît naturel de penser que, dans les deux cas, l'interversion dont il s'agit est due à la même cause.

297. L'hypothèse de l'hétérogénéité du diélectrique peut rendre compte de tous les faits sur lesquels on s'est appuyé pour établir l'existence de la *capacité inductive* comme propriété distincte. Comme je l'ai exposé dans le n° 290, il n'y a au fond qu'un caractère qui sépare les faits mis sur le compte de la capacité inductive de ceux que tout le monde attribue à la conductibilité ordinaire : ceux-ci exigent, pour se produire, un temps plus ou moins long, tandis que ceux-là s'accomplissent dans un intervalle de temps inappréciable; mais ce caractère lui-même devient inapplicable lorsqu'il s'agit de corps dont la conductibilité n'est pas uniforme. Si l'on imagine qu'un diélectrique renferme, dans l'intérieur de sa masse, des parties dont la conductibilité soit comparable à celle des métaux, il est évident que cette conductibilité se manifestera dans un temps absolument inappréciable, et que, par conséquent, on la confondra avec la *capacité inductive*, si l'on attribue à la capacité inductive tous les effets instantanés. Dans l'expérience du numéro précédent, la charge du gâteau de fleur de soufre légèrement humide a été 48 pour une petite fraction de seconde, alors que la charge du gâteau sec était pour la même fraction de seconde de 32 seulement. L'accroissement considérable de la charge, occasionné par la présence de l'eau, s'est produit dans un intervalle de temps excessi-

vement court, et cependant personne n'hésitera, je crois, à l'attribuer à la conductibilité ordinaire de l'eau. Ainsi, lorsqu'on admet que les diverses parties du diélectrique sont douées de conductibilités diverses, il devient superflu de faire intervenir la propriété désignée sous le nom de *capacité inductive;* si cette propriété existait réellement, il n'existerait aucun moyen de séparer ses effets de ceux de la conductibilité.

298. Maintenant, peut-on supposer que les diélectriques sur lesquels on a coutume d'opérer présentent l'espèce d'hétérogénéité dont il vient d'être question? Je crois qu'il est non-seulement possible, mais tout à fait indispensable de l'admettre pour rendre compte de la marche particulière que suivent les accroissements de la charge; mais ayant l'intention de traiter ce point particulier avec les développements qu'il exige, je ne chercherai pas ici à démontrer que l'hétérogénéité existe nécessairement, je me bornerai à faire voir en quelques mots qu'elle n'a rien d'invraisemblable.

299. Les diélectriques qui ont été le plus fréquemment étudiés par les physiciens sont le soufre, la gomme laque, la gutta-percha, le caoutchouc, le spermacéti, l'acide stéarique (employé pour la fabrication des bougies) et la cire d'abeilles; or, de toutes ces substances il n'y en a qu'une seule, le soufre, dont la composition ne soit pas complexe, et les expériences citées dans les n°s 281-286 prouvent que la conductibilité du soufre lui-même peut varier : je rappellerai, entre autres, les observations relatives au soufre mou, n° 285 : on a vu que la conductibilité de ce corps, très-notable au moment de sa préparation, diminue graduellement et finit par devenir nulle au bout d'un certain temps; il résulte nécessairement de ce fait que, même dans le cas d'un corps simple, la conductibilité peut changer avec l'arrangement moléculaire, et que par conséquent elle

peut varier d'un point à un autre dans l'intérieur d'une même masse.

300. M. Faraday n'a pas supposé qu'on pût mettre en doute la parfaite homogénéité du soufre, mais il a songé que dans le cas de la gomme laque, on pourrait attribuer à des particules conductrices enfermées dans la masse les résultats qu'il met sur le compte du *pouvoir inducteur spécifique;* il a voulu repousser cette interprétation, et, dans ce but, il a préparé avec des soins particuliers la gomme laque sur laquelle il a opéré : il a fait dissoudre cette gomme laque dans de l'alcool concentré, puis il a filtré et évaporé la dissolution. Mais je ne crois pas que ces précautions suffisent pour assurer une conductibilité uniforme. Les observations faites sur le soufre nous prouvent que la conductibilité peut se modifier, alors même que la nature chimique reste invariable, et d'un autre côté il n'est pas certain que la gomme laque, traitée par l'alcool, ne contienne qu'une seule substance. Il serait même possible que le procédé de purification employé par M. Faraday eût pour résultat d'introduire dans la gomme laque un élément conducteur. L'évaporation de la dissolution alcoolique est une opération très-difficile, comme M. Faraday lui-même le fait remarquer; la gomme laque fondue sans addition de térébenthine ne peut être amenée à un état de liquidité parfaite, elle forme toujours une pâte visqueuse, et l'on conçoit qu'il est à peu près impossible d'expulser complétement l'alcool ou l'eau contenue dans une telle pâte, surtout si l'on considère que la chaleur seule peut altérer la gomme laque de manière à la rendre conductrice. L'expérience du gâteau de fleur de soufre humecté d'eau prouve que la présence d'une quantité très-minime de ce liquide suffit pour augmenter, dans une proportion considérable, la *charge minima,* c'est-à-dire la *capacité inductive*, et l'alcool agit à peu près comme l'eau.

301. Bien qu'il me soit complétement impossible de préciser la nature des éléments conducteurs qui, d'après mes vues, doivent se trouver enfermés dans l'intérieur des corps isolants, je crois que l'existence de tels éléments n'a rien d'invraisemblable, et, comme je l'ai déjà dit, il me paraît indispensable de l'admettre pour expliquer l'ensemble des faits observés. Cette hypothèse de l'hétérogénéité des diélectriques me paraît devoir être préférée à l'hypothèse de la polarisation moléculaire mise en avant par M. Faraday, non-seulement parce qu'elle a l'avantage de ne pas introduire dans la science une propriété nouvelle, mais encore et surtout parce qu'elle explique tous les faits, tandis que l'hypothèse de la polarisation moléculaire me paraît difficile à concilier avec quelques-uns des résultats obtenus par M. Faraday lui-même.

302. On sait que l'illustre physicien a comparé, sous le rapport de la capacité inductive, presque tous les gaz connus, et qu'il est arrivé à ce résultat général que tous ont le *même pouvoir inducteur spécifique*; et que *ce pouvoir inducteur est tout à fait indépendant de la température et de la densité du gaz* (1). Dans l'une de ses expériences entre autres, M. Faraday a fait varier la densité du gaz employé dans le rapport de 1 à 15 environ, sans que la capacité inductive ait subi la moindre variation. M. Harris, de son côté, est arrivé à des résultats complétement analogues. Or il me paraît résulter de ces faits, ou que les molécules gazeuses ne se polarisent point, ou que leur polarisation, si elle a lieu, ne contribue en aucune façon à la transmission de l'influence électrique. En effet, si l'influence se transmettait exclusivement par l'intermédiaire des molécules gazeuses, il paraît évident que 15000 molécules réunies dans un espace déterminé offriraient à l'influence un passage plus facile que 1000 molécules seulement.

---

(1) *Experimental Researches*, t. I, nos 1283 à 1294.

303. Comme je viens de le dire, on peut regarder comme évident que la capacité inductive d'un milieu diélectrique doit varier avec sa densité, toutes les fois que ce milieu joue véritablement un rôle dans la transmission de l'influence; mais pour ne laisser aucun doute sur ce point, j'ai fait quelques expériences sur l'acide stéarique dont on se sert pour la fabrication des bougies. En raclant avec un couteau un bloc de cette matière, on obtient des copeaux floconneux qui sont très-compressibles, et l'on peut avec ces copeaux former des gâteaux de même volume et de densités différentes. Or, si l'on détermine la capacité inductive de ces gâteaux en procédant de la manière qui a été indiquée pour les gâteaux de fleur de soufre, n° 276, on trouve, comme il était aisé de le prévoir, que leur capacité inductive croît en même temps que leur densité; j'ai obtenu successivement, avec des gâteaux de densités croissantes, des charges représentées par les nombres 13, 15 et 16. Cependant, si l'on adopte le point de vue de M. Faraday, la conductibilité ordinaire n'a pu être mise en jeu dans ces expériences, puisque la durée de la charge a toujours été limitée à une fraction de seconde; il faut donc admettre que dans le cas de l'acide stéarique le résultat de la polarisation moléculaire varie avec le nombre des molécules polarisées. Comment en est-il autrement lorsqu'il s'agit de molécules gazeuses? Je ne crois pas que cette difficulté ait été signalée dans les nombreuses controverses qui se sont établies au sujet de la théorie de la capacité inductive, et cependant elle me paraît très-sérieuse.

304. Pour résumer cette discussion, je vais exposer en quelques lignes les vues que je crois *en ce moment* pouvoir adopter relativement à l'influence électrique. Le principe d'une action s'exerçant à distance entre le corps influençant et le corps influencé, principe qui a servi de base aux travaux de Poisson, me paraît incompatible avec les faits d'expérience observés dans ces derniers temps : je ne crois

pas que ce principe puisse rendre compte de l'induction en lignes courbes, constatée par M. Faraday, et il me paraît difficile à concilier avec le résultat général des recherches exposées dans mon précédent Mémoire (n° 236). Je suis arrivé, en effet, à cette conclusion, que toutes les questions relatives à la distribution de l'électricité dans l'état statique sont résolues par les mêmes formules qui expriment le flux dans l'état dynamique, et comme il est incontestable que la *conduction* s'effectue par l'intermédiaire du milieu conducteur placé entre les électrodes, il semble nécessaire d'admettre que dans le cas d'un condensateur l'influence se transmet également de l'armure influençante à l'armure influencée, par l'intermédiaire d'un milieu placé entre ces armures.

Maintenant, quelle est la nature de ce milieu? Est-il formé, comme le pense M. Faraday, des corps matériels solides, liquides ou gazeux qui se trouvent interposés entre les armures, ou bien est-ce un milieu d'une nature particulière, tel que l'éther? J'incline pour cette dernière opinion, et je me fonde surtout sur les observations qui viennent d'être exposées; si l'on peut enlever les $\frac{14}{15}$ du gaz contenu dans un espace, sans que l'influence transmise à travers cet espace éprouve la moindre modification, il me paraît au moins très-probable que la suppression du dernier quinzième ne la modifierait pas davantage, et qu'en définitive la présence du gaz est absolument indifférente. J'admets donc que l'électricité comme la chaleur se transmet par deux voies différentes, que la *conduction* s'effectue par l'intermédiaire de la matière pesante, et que l'*induction* ou influence se transmet par l'intermédiaire de l'éther ou d'un fluide analogue. Si la présence d'un diélectrique solide ou liquide modifie en général l'influence qui s'exerce à travers sa substance, c'est uniquement parce que la conductibilité de cette substance est mise en jeu.

305. Toutefois, pour expliquer l'ensemble des faits ob-

servés, je suis obligé d'introduire ici une nouvelle hypothèse, celle de l'hétérogénéité des diélectriques. Pour rendre compte de ce fait, que la charge *maxima* n'est pas la même pour tous les diélectriques doués de conductibilité, j'ai déjà été conduit à supposer que certains diélectriques au moins sont formés d'éléments conducteurs disséminés dans une masse isolante (n° 275). Pour expliquer comment la charge obtenue avec un condensateur déterminé dans un petit intervalle de temps, tel qu'une seconde, varie si notablement avec la nature du diélectrique, il faut admettre, lorsqu'on se place à mon point de vue, que ce diélectrique contient des parties dont la conductibilité est très-grande. Enfin, pour rendre compte des accroissements de charge qui se manifestent ultérieurement et souvent avec une excessive lenteur, on est amené à supposer que certaines parties du diélectrique sont douées d'une conductibilité très-petite, incomparablement plus faible que celle des métaux.

On est donc conduit en définitive à considérer les diélectriques comme formés en général : 1° de parties qui ne conduisent pas du tout ; 2° de parties qui conduisent très-peu ; 3° de parties qui sont douées d'une conductibilité considérable. Il n'est pas indispensable, d'ailleurs, de supposer que les parties douées de conductibilités diverses soient de natures différentes. Si l'on imagine, par exemple, que l'élément conducteur constitue des petites masses globuleuses reliées entre elles par des filaments très-déliés, on conçoit que la polarisation des globules pris isolément pourra s'effectuer en une seconde, et que la polarisation du réseau pris dans son ensemble pourra exiger plusieurs heures.

306. Les idées théoriques qui viennent d'être exposées permettent d'interpréter facilement les résultats obtenus avec les diverses variétés de soufre.

1° Le condensateur formé avec le gâteau de soufre octaédrique pulvérisé a donné les résultats suivants : la charge obtenue en une fraction de seconde a été représentée par 42,

lorsque la charge fournie dans le même temps par un condensateur *à air* de même dimension était représentée par 26 seulement; lorsque la durée de la charge a été portée à 15 minutes, la quantité d'électricité accumulée par le condensateur *à soufre* s'est élevée à 54; enfin cette valeur 54 n'a pas été dépassée lorsqu'on a prolongé plus longtemps la charge, bien qu'on pût obtenir une charge supérieure à 100 en substituant au gâteau de soufre un conducteur homogène de mêmes dimensions. De ces trois faits on conclut que le gâteau de soufre octaédrique contient les trois sortes d'éléments énumérés dans le numéro précédent.

2° Le disque de soufre employé dans l'expérience du n° 274 s'est comporté comme le gâteau de soufre octaédrique, avec cette seule différence que la charge maxima fournie par le disque de soufre n'a pas différé sensiblement de la charge limite obtenue avec un conducteur homogène de mêmes dimensions. D'après la théorie que j'expose, le disque de soufre dont il s'agit doit contenir des parties douées d'une conductibilité considérable et des parties douées d'une faible conductibilité; mais on ne peut plus affirmer, comme dans le cas du gâteau de soufre octaédrique, qu'il renferme des parties complétement dépourvues de conductibilité; on peut dire seulement que si la masse tout entière n'est pas conductrice, elle est pénétrée en tout sens par un réseau conducteur continu.

3° En opérant sur un gâteau formé avec de la fleur de soufre ordinaire, comme sur le gâteau de soufre octaédrique, j'ai trouvé que la quantité d'électricité condensée restait toujours la même, quelle que fût la durée de la charge; que cette quantité invariable était notablement supérieure à celle qu'eût fournie un condensateur *à air* de mêmes dimensions, et plus petite de beaucoup que celle qui eût été obtenue en remplaçant le gâteau de fleur de soufre par un conducteur homogène. D'après cela, la fleur de soufre doit contenir des parties dépourvues de conductibilité et des par-

ties douées d'une conductibilité considérable; elle n'en contient pas qui possèdent une conductibilité médiocre.

4° Enfin le condensateur formé avec le gâteau de soufre amorphe a fourni constamment une charge égale à celle d'un condensateur *à air* de mêmes dimensions, quelle que fût la durée de la charge; il résulte de là que le soufre amorphe est homogène et absolument dépourvu de conductibilité.

Malheureusement ce dernier résultat, qui serait d'un grand intérêt, n'a pas pu être établi très-rigoureusement, en raison de l'excessive ténuité du soufre amorphe; à volume égal, cette variété de soufre pèse environ cinq fois moins que le soufre octaédrique pulvérisé, et l'on conçoit par conséquent que la charge fournie par un volume donné de soufre amorphe doit rester de beaucoup plus petite que celle d'un volume égal de soufre octaédrique, alors même que les deux soufres, pris à poids égal, offriraient la même conductibilité. Toutefois, mes expériences semblent indiquer que la conductibilité du soufre amorphe est non-seulement petite, mais tout à fait nulle.

Ces expériences ont été exécutées sur du soufre amorphe fraîchement préparé; il est important de noter cette circonstance, parce que le soufre amorphe, abandonné à lui-même, se transforme partiellement, comme on le sait, en soufre octaédrique. Lorsque cette transformation s'est opérée, et elle est déjà très-notable au bout d'une quinzaine de jours, le soufre amorphe se conduit comme le soufre octaédrique, sous le rapport de la conductibilité.

307. Il n'est peut-être pas sans intérêt de rappeler ici que Coulomb considérait lui-même les corps isolants comme formés d'éléments conducteurs et d'éléments isolants; il admettait que « l'imperfection de l'idio-électricité des corps dépend de la distance idio-électrique à laquelle se trouvent les molécules conductrices qui entrent dans la composition du soutien idio-électrique imparfait, ou qui sont répandues

le long de sa surface.... » (*Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, p. 633; 1785.) Cette hypothèse ne me paraît pas, au fond, bien différente de celle que j'ai adoptée.

§ V. — Charge résiduelle.

Définition de la charge résiduelle (308). — *La différence entre la charge* totale *et la charge* résiduelle *est constante et égale à la charge* instantanée (309-310). — *La charge* résiduelle *ne provient point de l'absorption exercée par le diélectrique* (311).

308. Lorsque après avoir déchargé une bouteille de Leyde, on l'abandonne à elle-même, et qu'au bout d'un certain temps on établit de nouveau une communication métallique entre les armures, tout le monde sait qu'on obtient une seconde étincelle moins forte que la première. Ce fait, connu sous le nom de *décharge secondaire*, a été désigné par M. Faraday sous le nom de *charge résiduelle* (*residual charge*); j'ai adopté cette dernière dénomination, en en modifiant un peu le sens, pour désigner, non pas la quantité d'électricité qui s'échappe dans une seconde décharge, mais toute la quantité qui reste après la première décharge, quantité qui peut donner naissance à une multitude de *décharges secondaires* successives.

309. On explique généralement l'existence de la charge résiduelle en disant qu'une partie de l'électricité des armures pénètre lentement dans l'intérieur du diélectrique lorsque le condensateur est chargé, et que cette portion, lentement absorbée, est restituée avec une égale lenteur. Mais cette explication ne peut certainement point s'appliquer aux expériences dont je vais parler, car ces expériences ont été établies dans des conditions telles, que l'électricité des armures ne pouvait se communiquer au diélectrique, et cependant la charge résiduelle a formé, dans certains cas, plus des trois quarts de la charge totale.

J'ai opéré, comme dans mes précédentes recherches, sur des petits carreaux fulminants à armures mobiles; dans certains cas, ces armures ont été directement appliquées sur le diélectrique; dans d'autres cas, elles en ont été séparées par de petites lames d'air, d'épaisseur invariable (n° 268, *fig.* 4). Les résultats généraux ont été les mêmes avec l'une et l'autre disposition.

310. 1° Dans une première série de recherches, je me suis proposé de reconnaître suivant quelle loi varie la charge résiduelle, lorsqu'on fait varier la durée de la charge en maintenant la tension de la source constante, ainsi que la durée de la décharge; celle-ci a toujours été une fraction de seconde. Dans certaines expériences, j'ai manœuvré *à la main* le fil métallique destiné à opérer la décharge; dans d'autres expériences, cette décharge a été effectuée au moyen de l'appareil décrit (n° 292, *fig.* 6, *c*); dans le dernier cas, j'estime que la durée de la décharge ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ de seconde, dans le premier elle peut s'élever à $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$. Les observations ont été dirigées de la manière suivante :

L'armure inférieure du carreau fulminant mis en expérience étant en communication avec le sol, je fais communiquer, pendant un temps déterminé, l'armure supérieure avec une source de tension invariable, toujours très-faible (n°s 4 et 13). Le condensateur une fois chargé, je détache l'armure supérieure et je mesure sa *charge totale* par la méthode du *jaugeage*.

2° Après cette première opération, et lorsque le diélectrique est revenu à l'état neutre, je charge de nouveau le condensateur pendant le même temps que la première fois, puis je le décharge immédiatement en établissant une communication d'un instant entre les armures. Cela fait, j'enlève l'armure supérieure et je *jauge* la quantité d'électricité qu'elle conserve; cette quantité représente la *charge résiduelle* d'après la définition donnée plus haut, n° 308.

Lorsqu'on répète cette double série d'opérations sur un

même condensateur, en donnant successivement des valeurs diverses à la durée de la charge, on arrive à ce résultat très-simple : que la différence entre la charge *totale* et la charge *résiduelle* reste constante. Cette différence, qui représente la quantité d'électricité disparue dans une décharge *instantanée*, est précisément égale à la charge *totale instantanée ;* je désigne ainsi la quantité d'électricité que recevrait l'armure influençante, si le condensateur complétement déchargé était mis en rapport avec la source électrique pendant un petit intervalle de temps égal à celui qui a été employé pour la décharge. Cette loi a été vérifiée par un grand nombre d'expériences, et sur des diélectriques très-différents; j'ai successivement opéré sur des disques de gomme laque, d'acide stéarique et de gutta-percha, et sur un gâteau de fleur de soufre humectée d'huile d'œillette (n° 276); je mentionnerai seulement les résultats obtenus dans une série d'expériences exécutées sur ce dernier diélectrique.

DURÉE DE LA CHARGE.	CHARGE		DIFFÉRENCE.
	totale.	résiduelle.	
Une fraction de seconde....	26	0	26
2 minutes.....	44	18	26
4 minutes.....	49	23	26
8 minutes.....	55	28	27
16 minutes.....	59	33	26

La différence entre la charge totale et la charge résiduelle a été sensiblement la même pour toutes les durées de charge et égale à 26, nombre qui représente précisément la charge totale *instantanée*.

Bien que l'observation seule m'ait conduit à apercevoir cette relation très-simple, il est aisé de reconnaître *à priori*

qu'elle doit nécessairement exister. Lorsqu'un condensateur qui a été chargé d'une manière quelconque vient à être mis en décharge pendant un intervalle de temps très-court, les parties du diélectrique qui sont douées d'une conductibilité considérable (n° 297) sont les seules dont l'état électrique soit modifié, les éléments peu conducteurs restent dans l'état où ils se trouvent au moment de la décharge. Il résulte de là que pour rendre à l'armure influençante ce qu'elle a perdu dans la décharge, il suffit de la remettre pendant un instant seulement en communication avec la source électrique, car l'état d'équilibre s'établit dans un intervalle de temps inappréciable pour les éléments conducteurs, et, comme je viens de le dire, ce sont les seuls dont l'état électrique ait été troublé par la décharge. Maintenant, lorsque le condensateur a été mis en décharge pendant un temps quelconque, même très-court, il n'a plus de réaction extérieure, et par conséquent l'armure influençante doit recevoir, quand on la ramène à sa tension primitive, une quantité d'électricité précisément égale à celle qu'il faudrait lui communiquer pour l'amener à la même tension, si la masse du diélectrique était complétement à l'état neutre. La quantité d'électricité que l'armure abandonne dans une décharge *instantanée* doit donc être précisément égale à celle qui lui serait fournie par une charge *instantanée*.

311. Dans les expériences que j'ai citées tout à l'heure, n° 310, le condensateur était chargé pendant un temps plus ou moins long, mais toujours déchargé immédiatement après qu'on l'avait séparé de la source électrique. Dans d'autres séries d'expériences, le condensateur a toujours été chargé pendant le même temps et toujours déchargé pendant la même fraction de seconde; on a seulement séparé la charge de la décharge par des intervalles de temps plus ou moins longs : ce genre d'observations me paraît très-propre à mettre en évidence la véritable origine de la charge résiduelle.

Je vais citer les résultats d'une série d'expériences, dans laquelle la durée de la charge a été limitée comme celle de la décharge à une petite fraction de seconde. Ces deux opérations ont été effectuées l'une et l'autre au moyen de l'appareil décrit n° 292. Le diélectrique était un disque de gomme laque de 6 millimètres d'épaisseur.

1° Le condensateur a été chargé et *jaugé* immédiatement après : la *charge totale* a été..... 45

2° Le condensateur, après avoir été chargé, a été abandonné à lui-même pendant quinze minutes et *jaugé* au bout de ce temps : la *charge totale* a encore été..... 45

3° Le condensateur a été déchargé immédiatement après avoir été chargé : la *charge résiduelle* a été..... *nulle*.

4° Enfin le condensateur a été déchargé quinze minutes après avoir été chargé : la charge résiduelle a été..... 27

Les expériences 1° et 2° prouvent bien clairement que dans l'intervalle de quinze minutes l'armure *jaugée* ne perd rien de sa charge, et que par conséquent il n'y a point d'absorption sensible exercée par la gomme laque ; et cependant il résulte des expériences 3° et 4° que dans cet intervalle de quinze minutes la *charge résiduelle* s'est élevée de 0 à 27. Cet accroissement de la *charge résiduelle* ne peut dépendre que d'une répartition différente de l'électricité dans l'intérieur du diélectrique. Quand la charge n'a été maintenue que pendant un instant, les parties du diélectrique qui possèdent une grande conductibilité participent seules à la transmission de l'influence, et comme un instant suffit pour les polariser, un instant suffit pour les ramener à l'état neutre. Quand au contraire l'appareil est resté chargé pendant un temps suffisamment long, les éléments doués d'une faible conductibilité entrent en jeu, et comme ils ne peuvent être ramenés à l'état neutre dans un instant très-court, ils conservent, après la décharge, toute

ou presque toute l'électricité qu'ils possédaient auparavant; cette électricité retient une portion de l'électricité de nom contraire, qui se trouve accumulée sur l'armure.

La *charge résiduelle*, comme on le voit, ne dépend pas d'une faculté d'absorption qui appartiendrait spécialement aux corps isolants, elle dépend simplement des mouvements électriques qui s'opèrent dans l'intérieur de ces corps en vertu de leur conductibilité.

EXPLICATION DE LA FIGURE 6 (*Pl. II*).

La *fig.* 6 représente l'ensemble des appareils employés pour déterminer la charge minima.

L'électroscope à cadran A et le grand condensateur B qui lui est adjoint constituent la source électrique de tension invariable; ces instruments ont été décrits dans un précédent Mémoire, n°s 4 et 13.

C représente l'appareil décrit n° 292. Cet appareil est destiné à établir une communication instantanée entre la source AB et le carreau fulminant qu'il s'agit de charger.

Ce carreau fulminant est enfermé dans le vase cylindrique D, qui contient des matières propres à absorber l'humidité (n° 266). L'armure inférieure communique avec le sol par l'intermédiaire d'un ruban d'étain *ef*, et l'armure supérieure communique avec l'appareil C par le moyen de la petite tige *ab* et du fil de cuivre *bdc*; l'extrémité *b* de ce fil est portée par un bâton de gomme laque E qu'on peut déplacer à volonté. Lorsque le carreau fulminant est chargé, on éloigne le fil *bd* et on met la petite tige *ab* en rapport avec l'électroscope à décharges F, précédemment décrit n° 7. Pour cela on met à la place du fil *bd* le fil de cuivre *gh* qui communique lui-même avec l'électroscope F par le moyen d'un fil de coton.

RECHERCHES SUR LES FORCES ÉLECTROMOTRICES
et les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Docteur ès Sciences, Professeur de Physique au lycée de Sens.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES.

L'étude des forces électromotrices des éléments voltaïques a fait l'objet d'une thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 13 mai 1863; je me propose d'en résumer ici les principaux résultats.

La *force électromotrice* d'une pile est la force qui y décompose l'électricité naturelle; elle détermine une manifestation d'électricité libre aux pôles, quand le circuit est ouvert, et, quand le circuit est fermé, elle produit un courant électrique. Dans tous les cas, elle est proportionnelle à l'effet réalisé; elle peut être mesurée par la tension électrique des pôles, ou par l'intensité du courant produit dans l'unité de résistance. Ce dernier moyen, de beaucoup le plus exact, est aujourd'hui employé exclusivement.

Les méthodes dont nous avons fait usage pour mesurer les forces électromotrices sont :

1° La *méthode de Fechner*, qui donne la force électromotrice correspondant à un courant très-faible;

2° La *méthode d'opposition* (nouvelle), qui donne la force électromotrice correspondant à un courant nul;

3° La *méthode des dérivations* (méthode nouvelle), qui donne la force électromotrice pour un courant intense;

4° La *méthode des circuits alternatifs* (méthode nouvelle), qui donne la force électromotrice, pour un courant nul, d'éléments modifiés par un courant intense.

Chacune mesure la force électromotrice par l'intensité du courant que cette force produit ou pourrait produire

dans un même galvanomètre considéré comme formant le circuit entier; leurs indications sont comparables entre elles (1).

MÉTHODE DE FECHNER.

Cette méthode bien connue consiste à mesurer les forces électromotrices par l'intensité des courants produits dans un galvanomètre, à fil très-long et très-fin, offrant une résistance incomparablement plus grande que la pile. Elle se prête parfaitement à la mesure des forces électromotrices des piles constantes, analogues à celle de Daniell; elle en donne la valeur par une seule observation; son degré d'exactitude dépend uniquement de celui du galvanomètre dont on dispose. Le galvanomètre dont je me sers est une *boussole de sinus* où le cercle vertical est remplacé par un rectangle en bois dont la base, placée horizontalement, a 14 centimètres, et dont la hauteur est de 4 centimètres. Au milieu est une planchette horizontale sur laquelle se place une boîte à couvercle de verre, renfermant une aiguille aimantée posée sur un pivot. Cette boîte peut glisser dans une coulisse perpendiculaire au circuit galvanométrique; on la rapproche ou on l'éloigne du cadre, suivant qu'on veut plus ou moins de sensibilité. Lorsqu'on ne veut pas faire varier la sensibilité dans des limites très-étendues, on laisse l'aiguille au milieu du cadre, et on se borne à changer l'angle sous lequel elle reçoit l'action du courant. Quelquefois, pour diminuer la sensibilité, on introduit dans le circuit des bobines de résistance plus ou moins grande.

Le fil a $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre; il est recouvert d'une double enveloppe de soie et de caoutchouc, sa longueur est de 3600 mètres environ, et il fait 11700 tours. Le

(1) *Voir*, pour la critique des méthodes employées jusqu'à présent, les Mémoires de M. E. Becquerel, insérés t. XLVIII (3e série) des *Annales de Chimie et de Physique*, et t. Ier des *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*.

faisceau est enveloppé de planchettes de bois verni destinées à le soustraire aux changements brusques de température.

La résistance d'un élément Daniell ordinaire étant, en général, inférieure à 2 mètres de ce fil, est tout à fait négligeable par rapport à celle du galvanomètre. On peut s'assurer facilement que cette condition est remplie pour un élément à l'étude; on observe l'intensité I du courant produit par la pile dans la boussole, puis, tout restant en place, on réunit les pôles par un fil de dérivation de résistance négligeable par rapport à celle de la boussole, et on observe la nouvelle intensité I′ du courant partiel. Si I′ est supérieur à $\frac{I}{2}$, la résistance de la pile est inférieure à celle du fil de dérivation et, par conséquent, négligeable.

L'instrument est assez loin des corps magnétiques pour que, dans ses mouvements, l'aiguille subisse toujours leur influence au même degré. On reconnaît qu'il en est ainsi à ce qu'en plaçant l'aiguille au bout de la planchette et tournant progressivement le circuit d'une circonférence entière, on voit que l'angle fait par l'aiguille avec sa première position est, à chaque instant, égal à celui dont on a déplacé le circuit.

J'ai vérifié l'exactitude de cette boussole par un procédé déjà employé par M. E. Becquerel et qui consiste à examiner si la force électromotrice d'une pile est bien égale à la somme des forces électromotrices des éléments qui la composent. J'ai trouvé que, quand le déplacement du circuit dépasse 10 degrés, les résultats sont exacts à $\frac{1}{1000}$ près de leur valeur.

Si l'on mesure, à diverses températures de la boussole, la force électromotrice d'un élément constant, on trouve des nombres différents et d'autant plus petits que la température est plus élevée. Pour l'élément Daniell, par exemple, j'ai trouvé 871 à 2 degrés et 919 à 19°, 5, bien que la force

électromotrice soit absolument la même à ces deux températures. Ces variations, qui proviennent des changements que la température apporte dans la conductibilité du fil couvert, sont de nature à amener des erreurs graves. On peut les corriger. Si l'on désigne par C la conductibilité du cuivre à o degré, par C′ la conductibilité à t degrés et par δ un coefficient constant, on a $C' = C(1 - \delta t)$; et puisque ici l'intensité est proportionnelle à la conductibilité du fil, on a, en désignant par i et i' les intensités à o et à t degré,

$$i = \frac{i'}{1 - \delta t}.$$

J'ai trouvé sur l'instrument même $\delta = 0,003$. Pour connaître t, je mets un thermomètre au milieu d'une bobine de fil couvert, enveloppée elle-même de bois verni et placée à côté de la boussole. Le thermomètre étant ainsi à peu près dans les mêmes conditions que logé au milieu du faisceau galvanométrique, je prends sa température pour celle du faisceau. Ayant ainsi ramené à zéro un grand nombre de résultats obtenus entre o et 20 degrés, j'ai constamment trouvé la même intensité à $\frac{3}{1000}$ près. Malgré cela, je n'emploie la correction par le calcul que pour de faibles différences de température, et je rapporte toujours les forces électromotrices à celle d'un élément Daniell, mesurée par ma méthode d'opposition, au commencement de chaque série d'expériences.

La méthode de Fechner ne convient pas à l'étude de la polarisation, parce qu'elle ne laisse passer dans les voltamètres que des courants beaucoup trop faibles pour obtenir un dégagement suffisant du gaz ; elle s'applique difficilement à la mesure des forces électromotrices avant la polarisation, parce qu'il suffit du plus faible courant pour déterminer, en fort peu de temps, une polarisation sensible. Je l'emploie uniquement à la mesure des forces constantes.

MÉTHODE D'OPPOSITION (1).

Propositions préliminaires. — I. Si l'on fait communiquer les extrémités d'un fil conducteur L avec deux points A et B pris sur la partie extrapolaire l d'un circuit fermé et traversé par le courant d'une pile P (*fig.* 1, *Pl. II*), on obtient dans ce conducteur L un courant dérivé dont on sait calculer l'intensité. En étudiant comment cette intensité varie avec la résistance du fil de dérivation, j'ai découvert une loi curieuse, dont j'ai tiré plusieurs applications; on peut l'énoncer ainsi :

L'intensité du courant dans un fil de dérivation est la même et varie de la même manière que si ce courant était produit par une pile ordinaire X *dont la force électromotrice* f *et la résistance* r *sont données par les formules*

$$f = \frac{Fl}{R+l} \quad \text{et} \quad r = \frac{Rl}{R+l},$$

dans lesquelles F *mesure la force électromotrice de la pile* P *placée dans le circuit primitif,* R *l'intervalle interne et* l *l'intervalle externe de dérivation.*

En effet, l'intensité i du courant dérivé dans un fil de résistance L est

$$(\alpha) \qquad i = \frac{Fl}{Rl + L(R+l)};$$

si l'on donne au fil de dérivation une nouvelle résistance L′, l'intensité i' du courant dérivé devient

$$i' = \frac{Fl}{Rl + L'(R+l)};$$

d'où

$$\frac{i}{i'} = \frac{Rl + L'(R+l)}{Rl + L(R+l)} \quad \text{ou} \quad \frac{i}{i'} = \frac{L' + \dfrac{Rl}{R+l}}{L + \dfrac{Rl}{R+l}}.$$

(1) Communiquée à l'Académie des Sciences, le 21 février 1859.

Les intensités i et i' du courant dérivé sont donc en raison inverse des résistances L et L′ du fil de dérivation, augmentées d'une quantité constante $\frac{Rl}{R+l}$; et, ainsi que nous l'avons dit, tout se passe comme si ce courant était, directement et sans dérivation, produit par une pile ordinaire X.

On voit immédiatement que la résistance de cette pile X serait $r = \frac{Rl}{R+l}$. Quant à sa force électromotrice, on l'obtient en multipliant l'intensité i du courant par la résistance totale du circuit. Celle-ci se compose de la résistance extrapolaire L et de la résistance intrapolaire $\frac{Rl}{R+l}$; on a donc pour la force électromotrice f de la pile X

$$f = i\left(L + \frac{Rl}{R+l}\right).$$

Remplaçant dans cette expression i par sa valeur (α), il vient

$$f = \frac{Fl\left(L + \frac{Rl}{R+l}\right)}{Rl + L(R+l)},$$

et, après réductions,

$$(\beta) \qquad f = \frac{Fl}{R+l}.$$

Comme on est maître de donner à l une valeur quelconque par rapport à R, on déduit de ce qui précède une conséquence pratique extrêmement importante : c'est *que les points de dérivation* A *et* B *peuvent être considérés comme les deux pôles d'une pile, dont on peut, à volonté, faire varier la force électromotrice.*

La mesure de f n'offre d'ailleurs aucune difficulté particulière; elle peut être obtenue par l'une quelconque des méthodes qui servent à mesurer les forces électromotrices des éléments ordinaires; mais j'emploie toujours la mé-

thode de Fechner qui en donne la valeur exacte, immédiatement et sans calcul.

II. Pour établir la relation précédente (β) entre les forces électromotrices mesurées par les intensités f et F dans l'unité de résistance, nous nous sommes appuyé uniquement sur les lois expérimentales de M. Pouillet. Il est curieux de remarquer que, dans l'hypothèse de Ohm, la même relation doit exister entre les tensions électriques. Désignons en effet par T la différence des tensions, pendant que le circuit est fermé, aux pôles d'une pile P supposée sans résistance; réunissons ces pôles par un fil conducteur, et soient t la différence des tensions aux points A et B du circuit, l la résistance de l'intervalle compris entre A et B, comptée en dehors de la pile, et R la résistance du même intervalle du côté de la pile. La résistance totale du circuit est de la sorte $R + l$. Dans l'hypothèse de Ohm, si les distances à l'une des faces polaires croissent en progression arithmétique, les tensions décroissent suivant une pareille progression. Si donc on représente par une droite MM′ le circuit $R + l$ développé (supposé homogène), et qu'aux extrémités M et M′ on élève des perpendiculaires MT, M′T′ (*fig.* 2) dirigées en sens contraires et égales chacune à $\frac{T}{2}$, on aura, en menant TT′, une droite dont les ordonnées représenteront les tensions aux différents points du circuit. Les lignes Bb, Aa mesurent donc les tensions aux points B et A, et la différence

$$t = \mathrm{A}a - (-\mathrm{B}b) \quad \text{ou} \quad t = \mathrm{A}a + \mathrm{B}b$$

des tensions en ces points est le côté ac du petit triangle abc. Le triangle abc étant semblable au triangle TT′N, on a

$$\frac{ac}{\mathrm{TN}} = \frac{bc}{\mathrm{T'N}} \quad \text{ou} \quad ac = \frac{bc}{\mathrm{T'N}} \times \mathrm{TN},$$

qui, d'après les conventions, est la même chose que

$$(\gamma) \qquad t = \frac{Tl}{R + l},$$

relation toute pareille à (β).

Dans le cas où le circuit renferme plusieurs forces électromotrices (c'est le cas ordinaire), la tension en un point est la somme algébrique des tensions déterminées par chaque force électromotrice, et tout se passe, dans le conducteur interpolaire, comme s'il n'y avait qu'une seule force électromotrice égale à la somme algébrique des forces élémentaires. La relation (γ) que nous venons d'établir est donc générale. Elle est vraie tant qu'il n'y a point de force électromotrice dans l'intervalle l.

Si l'on rapproche les relations (β) et (γ), on voit que $\frac{f}{F} = \frac{t}{T}$, c'est-à-dire que les intensités des courants dans l'unité de résistance sont proportionnelles aux différences des tensions, dans les points que l'on considère comme pôles. La quantité f de la formule (β) est donc proportionnelle à la différence des tensions électriques dans les points A et B, avant la dérivation, et mesure cette différence.

III. *Le courant qui, avant la dérivation, parcourt l'intervalle l compris entre* A *et* B (*fig.* 1), *peut être considéré comme fourni par un élément de résistance nulle et de force électromotrice f.* En effet, si l'on désigne par y l'intensité du courant que la pile (de force électromotrice F et de résistance R) produit dans l, avant la dérivation, on a, d'après la loi fondamentale,

$$y = \frac{F}{R + l};$$

multipliant les deux membres par l, il vient

$$yl = \frac{Fl}{R + l}.$$

Or, puisque $\frac{Fl}{R+l} = f$, on a aussi

$$yl = f \quad \text{ou} \quad y = \frac{f}{l},$$

ce qui est l'expression même de notre proposition. On verra plus loin combien cette observation nous a été utile.

Pratique de la méthode d'opposition. — « Je dirige en même temps et en sens contraires dans ma boussole à long fil le courant de l'élément Q dont je veux connaître la force électromotrice x, et celui d'une pile de Daniell P de force supérieure (*fig.* 3). Puis, je réunis les pôles de la pile P par un fil de dérivation l dont on peut, à volonté, faire varier la longueur au moyen d'un rhéostat. Le courant partiel produit par la pile P dans la boussole diminue et, en donnant au fil de dérivation l une longueur convenable, j'arrive à neutraliser exactement le courant de l'élément Q en expérience.

« Cela fait, je retire l'élément Q du circuit, je le remplace par un simple conducteur en cuivre, et l'intensité du courant qui traverse alors la boussole à long fil mesure la force électromotrice cherchée x (1). »

La force x ainsi obtenue est celle que possède l'élément Q pendant que toute action chimique y est suspendue; elle est mesurée par l'intensité du courant que Q produirait dans la boussole si, pendant le courant, sa force électromotrice pouvait rester la même qu'avant le courant.

Cette méthode d'opposition donne, par *une seule* observation, la force électromotrice primitive d'un élément de *résistance quelconque;* elle n'exige que deux instruments, un galvanomètre à long fil et un petit rhéostat.

Théorie. — Le courant dérivé produit par la pile P dans

(1) Si l'on ne dispose que d'un galvanomètre à fil court, on peut encore appliquer la méthode; il faut seulement mesurer la force électromotrice du courant produit dans le galvanomètre, après l'enlèvement de Q, par la méthode de Ohm ou de Wheatstone.

le galvanomètre peut, ainsi que je l'ai fait voir, être considéré comme fourni par un élément ordinaire de force électromotrice $f = \frac{Fl}{R + l}$. Or, pendant que l'élément Q, de force électromotrice inconnue x, fait partie du circuit, il n'y a dans le galvanomètre aucun mouvement électrique; donc $x = f$. Ainsi, il suffit de mesurer f, et c'est ce que nous faisons par la méthode de Fechner.

Un calcul, qu'il serait superflu de donner ici, démontre que l'intensité du courant qui traverse la pile P, pendant que Q fait partie du circuit de la boussole, n'augmente, lorsqu'on enlève Q, que d'une quantité relativement négligeable; or, comme on le verra plus loin, il faut des variations très-grandes dans l'intensité du courant d'un élément Daniell pour déterminer dans sa force électromotrice une variation sensible. On peut donc être assuré que F est la même pendant la compensation comme pendant la mesure, et que la valeur trouvée pour f est bien exactement la valeur de x.

Usage. — Ma méthode d'opposition sert à mesurer les forces électromotrices des éléments constants de résistance très-grande et les forces électromotrices avant la polarisation. Combinée avec un commutateur à grande vitesse, elle sert, sous le nom de *méthode des circuits alternatifs*, à mesurer les forces électromotrices de polarisation. Elle est donc très-générale. Elle donne, dans tous les cas, la force électromotrice à $\frac{1}{1000}$ près.

MÉTHODE DES CIRCUITS ALTERNATIFS (1).

Ma méthode des circuits alternatifs est surtout destinée à mesurer la force électromotrice des divers voltamètres, immédiatement après l'action d'un courant électrique et lorsque les gaz isolés adhèrent encore aux électrodes. Elle

(1) Communiquée à l'Académie des Sciences, le 21 février 1859.

est fondée sur l'emploi combiné de la méthode d'opposition et d'un commutateur à grande vitesse qui place l'électrolyte alternativement dans deux circuits, l'un renfermant la pile décomposante, l'autre la pile compensatrice et le galvanomètre.

Le commutateur, auquel je me suis arrêté, se compose essentiellement de trois fils de platine, dont l'un *a*, mobile, oscille avec une grande rapidité et touche alternativement les deux autres *b* et *c*, qui sont fixes. Les fils *b* et *c* sont parallèles, écartés de 1 millimètre environ, et collés, au moyen d'une cire isolante, sur la même face d'une petite lame d'ivoire verticale. Cette lame est maintenue sur une pièce de bois, au moyen d'une vis autour de laquelle elle oscille, cédant à la pression du fil *a* sur *b* ou *c*. Le fil *a* est mis en mouvement par un excentrique E en verre, placé sur un axe auquel un système d'engrenages peut communiquer facilement une vitesse de plus de deux cents tours à la seconde. Les fils *a*, *b*, *c* sont, du reste, parfaitement isolés. On peut aisément, au moyen des fils de cuivre qui les prolongent, les mettre en communication avec divers conducteurs (*fig.* 4).

Supposons qu'il s'agisse de mesurer la force électromotrice d'un voltamètre à eau acidulée. Le pôle négatif (H) du voltamètre Q est mis en communication permanente avec le fil mobile *a* du commutateur; le pôle positif (O) communique par un conducteur avec le pôle positif de la pile compensatrice P et, par un autre conducteur, avec le pôle positif de la pile décomposante S. Ces deux piles n'ont, par conséquent, chacune qu'un réophore libre (c'est ici le négatif), et ces réophores aboutissent aux deux fils fixes *b* et *c* du commutateur (*fig.* 5). Quant on fait vibrer *a*, il touche alternativement *b* et *c* et le voltamètre est ainsi mis en communication tour à tour avec la pile compensatrice et avec la pile décomposante; tout se passe comme si le courant dans chaque circuit était continu; l'eau du voltamètre

est décomposée et les gaz se dégagent aussi uniformément que s'il n'y avait aucune interruption. Un galvanomètre sensible G, placé dans le circuit de la pile compensatrice, sert à reconnaître à quel moment le courant partiel de la pile compensatrice est égal au courant secondaire de l'électrolyte. L'opération se fait du reste, comme il a été dit (p. 325), par la méthode d'opposition, et l'on a la force électromotrice du voltamètre par celle de la pile compensatrice P.

On obtient, avec la même facilité, la force électromotrice d'un élément formé par l'un des électrodes d'un voltamètre avec une lame de métal quelconque.

Je suppose, par exemple, qu'on veuille mesurer la polarisation du platine par l'hydrogène, c'est-à-dire la force électromotrice d'un élément, composé de l'électrode négatif (H) d'un voltamètre et d'une lame de platine non polarisée D. La lame D est placée dans un verre plein d'eau acidulée communiquant avec le voltamètre par un tube en U renversé, rempli du même liquide; elle aboutit au pôle positif de la pile compensatrice P (*fig.* 6). L'électrode négatif (H) communique avec le fil *a* du commutateur, et l'électrode positif (O) avec le pôle positif de la pile décomposante S. Le pôle négatif de la pile compensatrice communique, par l'intermédiaire d'un galvanomètre G, avec le fil *b*, et le pôle négatif de la pile décomposante avec le fil *c* du commutateur. Lorsque le fil *a* vibre, l'eau du voltamètre est décomposée, les gaz se dégagent sur les électrodes (O) et (H) comme si le courant était continu. La lame H est donc maintenue constamment polarisée et la lame D constamment dépolarisée, puisqu'elle n'est aucunement soumise à l'action de la pile décomposante. Elles constituent un couple placé dans le circuit de la pile compensatrice, et dont la force électromotrice se mesure par la méthode d'opposition.

On voit que *cette méthode permet de décomposer des éléments quelconques à un ou deux liquides, avec des*

lames polarisées ou non, et d'en mesurer très-exactement les forces électromotrices.

Avant d'employer le commutateur, il faut s'assurer si le mouvement rapide du fil de platine n'introduit pas dans le galvanomètre des courants d'induction produits dans la partie commune aux deux circuits, et si la pile décomposante P est sans action sur le galvanomètre. Pour cela, on remplace l'électrolyte et la pile compensatrice par de simples conducteurs en cuivre, et on fait mouvoir le commutateur; il ne doit se produire aucun effet sur l'aiguille aimantée.

Il faut éviter, dans cet appareil, l'emploi des conducteurs magnétiques et des conducteurs en spirale serrée.

Si l'on expérimente sur un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine, et qu'on détermine les forces électromotrices correspondant à des vitesses graduellement croissantes du commutateur, on trouve qu'elles augmentent avec la vitesse, mais seulement jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il n'y a plus de variation. Cette limite correspond à peu près à une durée d'oscillation de $\frac{1}{150}$ de seconde; je l'ai toujours dépassée dans mes expériences.

Bien que cet intervalle de temps soit très-court, l'électromoteur a le temps d'acquérir aux pôles le maximum de tension correspondant à sa constitution actuelle. Il ne lui faut pas, pour cela, un *millionième de seconde*. On peut s'en convaincre. D'après M. Buff, la quantité d'électricité E nécessaire pour décomposer 9 milligrammes d'eau est suffisante pour charger 45480 fois une bouteille de Leyde de 25 décimètres carrés de surface, et se déchargeant entre deux boules à une distance de 1 centimètre. En admettant que le pouvoir condensant de la bouteille soit égal à 50, ce qui est assez ordinaire, toute cette électricité ferait la charge d'un corps A libre, offrant une surface de $25 \times 50 \times 45480$ décimètres carrés, et donnant l'étincelle à 1 centimètre. Or, une pile de Daniell ne donne l'étincelle entre ses pôles à

cette distance, qu'à la condition d'être composée de 2000 éléments au moins. La tension du corps A est donc plus de 2000 fois celle qui existe aux pôles d'un élément Daniell et la quantité E d'électricité qu'il renferme

$$25 \times 50 \times 45480 \times 2000 \text{ fois}$$

plus grande que celle qui détermine la tension aux pôles d'un élément Daniell, en supposant à chaque pôle 1 décimètre carré de surface. Cette quantité E d'électricité, qui correspond à la décomposition de 9 milligrammes d'eau, l'élément Daniell la fournit en une minute, lorsque la résistance du circuit est une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section et de 718 millimètres de longueur, et, lorsque la résistance du circuit est 100 mètres (ce qui est excessif dans nos expériences), il fournit l'électricité E en $\frac{60 \times 100}{0,718}$ secondes. Comme il suffit pour charger les pôles au maximum de $\frac{E}{25 \times 50 \times 45480 \times 2000}$, cette charge s'effectue en un nombre de secondes inférieur à

$$\frac{60 \times 100}{0,718} \times \frac{1}{25 \times 50 \times 45480 \times 2000},$$

c'est-à-dire en moins d'un millionième de seconde.

Les résultats de la méthode des *circuits alternatifs* sont donc simplement ceux qu'on obtiendrait par la *méthode d'opposition* ordinaire, si les éléments pouvaient conserver assez longtemps la constitution qu'ils prennent sous l'action du courant.

MÉTHODE DES DÉRIVATIONS.

Cette méthode permet de mesurer, au moyen de la boussole à long fil, la force électromotrice F d'un élément Q qui fonctionne dans un circuit de faible résistance.

« On fait communiquer les pôles de l'élément Q avec la boussole à long fil; on les réunit par un fil de dérivation l,

et on observe l'intensité f du courant partiel dans la boussole. On remplace le fil l par un autre de résistance $2l$, et on observe la nouvelle intensité f' dans la boussole. Alors, on obtient F par la formule

$$(\delta) \qquad F = \frac{ff'}{2f' - f}. \text{ »}$$

F est ainsi mesurée par l'intensité du courant que l'élément Q produirait dans la boussole à long fil, si, dans cette résistance très-grande, la force pouvait rester la même que dans les résistances très-faibles l et $2l$.

On a en effet, comme je l'ai démontré, $f = \frac{Fl}{R + l}$ et $f' = \frac{Fl'}{R + l'}$. Si on élimine R entre ces formules, on trouve

$$F = \frac{ff'(l - l')}{f'l - fl'},$$

qui, dans le cas où $l = 2l'$, se réduit à

$$F = \frac{ff'}{2f' - f}.$$

La méthode des *dérivations* donne la force électromotrice d'une pile, pendant qu'elle est traversée par un fort courant, et permet de comparer cette force à celle que l'on trouve, par les méthodes précédentes, pour un courant faible ou nul. Jusqu'à présent, cette comparaison n'avait encore pu être faite.

Cette méthode n'a point le haut degré de précision des précédentes; elle exige deux observations d'intensité sur chacune desquelles on peut faire une petite erreur; elle suppose que F et R restent les mêmes dans les deux observations, ce qui n'a pas toujours lieu exactement, et que le rapport des résistances des fils de dérivation est 2, ce qui n'est jamais rigoureusement vrai. Ces fils, en effet, sont traversés par des courants d'inégale intensité, ils s'échauffent iné-

galement, et leurs conductibilités ne s'altèrent pas de la même manière. Toutefois, on atténue beaucoup cette cause d'erreur en prenant des fils suffisamment gros (1 millimètre de diamètre), roulés en spirale lâche dans des bocaux remplis d'eau. Avec cette précaution on peut, dans les cas favorables, obtenir une exactitude de $\frac{1}{100}$ en valeur relative.

Nous aurons soin, en rapportant nos résultats, de dire par quelle méthode ils ont été obtenus.

COMPARAISON DES FORCES ÉLECTROMOTRICES AVANT LE COURANT ET PENDANT LE COURANT.

J'ai un élément Daniell de grande dimension, *cuivre, sulfate de cuivre concentré — zinc, sulfate de zinc;* sa résistance est faible (2 mètres de mercure environ); le cuivre est au centre. Je mesure par les méthodes précédentes la force électromotrice avant le courant et pendant le courant, et je trouve :

MÉTHODE.	RÉSISTANCE du circuit.	ACTION chimique.	FORCE électromotrice.
Opposition.....	"	Nulle.	99,4
Fechner.....	10000	Extrêmement faible.	99
Dérivations.....	de 42 à 82	Faible.	99
Dérivations.	de 3 à 4	Vive.	98
Circuits alternatifs..	"	Faible.	99
Circuits alternatifs..	"	Très-vive.	97,5

(Toutes les résistances sont exprimées en mètres de mercure de 1 millimètre carré de section.)

On voit qu'en augmentant considérablement l'intensité du courant et l'action chimique, on diminue la force électromotrice, mais très-peu. Nous reviendrons tout à l'heure sur cette diminution. Ce qu'il faut remarquer ici, c'est que la force électromotrice est exactement la même pour des

courants qui sont entre eux dans le rapport de 80 à 10000, et la même, à $\frac{1}{50}$ près, pour une action chimique *nulle* ou pour une action *extrêmement vive,* correspondant à la réduction de 10 milligrammes de cuivre par minute.

J'ai fait des expériences analogues sur l'élément de Smée, dont la force électromotrice est très-variable avec l'intensité du courant. Cet élément était formé d'une cellule divisée en deux compartiments par une cloison poreuse. Chaque compartiment était rempli d'une dissolution bouillie d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$; dans l'un était une lame de zinc amalgamé, et dans l'autre une lame de platine ordinaire. J'ai mesuré la force électromotrice pendant que l'hydrogène se dégageait en abondance sur le platine et j'ai trouvé :

Par la méthode des dérivations..... $F = 60$,
Par la méthode des circuits alternatifs.... $F = 59$.

La méthode des circuits alternatifs n'étant, au fond, que la méthode d'opposition appliquée aux éléments qui viennent de subir l'action d'un courant, la force 59 correspond à un courant *nul;* la force 60, au contraire, correspond à un courant *très-intense.*

On obtient les mêmes résultats, soit avec l'élément Daniell, soit avec l'élément de Smée, en interposant, entre les dissolutions qui touchent immédiatement les métaux, des séries de dissolutions quelconques.

Donc : *la force électromotrice d'un élément voltaïque, ou d'un voltamètre quelconque, est la même pendant la décomposition et immédiatement après, pendant une action chimique intense ou une action chimique nulle, pourvu que les corps en contact immédiat avec les faces polaires ne changent pas.*

On a dit que, dans un élément sans résistance, la différence des tensions aux pôles et, par suite, la force électromotrice, doit diminuer lorsque la résistance extrapolaire est très-faible, parce qu'alors la dépense d'électricité excède

la production. Il est probable que cela doit être vrai pour des résistances voisines de zéro, mais en pratique la résistance est toujours beaucoup trop grande pour qu'il résulte de là une diminution appréciable dans la force électromotrice. La méthode des circuits alternatifs, qui donne, *avant le courant,* la force électromotrice correspondant à la constitution particulière prise par l'élément sous l'action d'un courant, indique pour l'élément Daniell un affaiblissement plus considérable encore que la méthode des dérivations qui mesure la force *pendant le courant.* Donc l'affaiblissement observé a pour cause un changement survenu dans la constitution de l'élément, une sorte de polarisation qui dans l'élément Daniell est relative au cuivre (comme la méthode des circuits alternatifs le démontre directement); il n'empêche pas de considérer le principe ci-dessus comme parfaitement exact.

La diminution dans la force électromotrice de l'élément Daniell a été remarquée depuis longtemps; M. Marié-Davy a proposé une formule pour l'exprimer en fonction de l'intensité du courant et de constantes spéciales.

CHOIX D'UNE UNITÉ DE FORCE ÉLECTROMOTRICE.

« Le terme de comparaison que nous adoptons est la force électromotrice de l'élément Daniell *cuivre, sulfate de cuivre — zinc, sulfate de zinc.* Dans tout cet ouvrage, elle est représentée par 100. »

Avant d'arrêter notre choix, nous avons étudié méthodiquement l'influence de toutes les circonstances où l'élément peut se trouver placé; les résultats de nos expériences sont consignés dans notre thèse; nous aurons occasion, dans la suite, d'en rappeler quelques-uns. Les conclusions générales de cette étude peuvent se formuler comme il suit :

La force électromotrice de l'élément Daniell

(cuivre, CuO,SO^3 — zinc, ZnO,SO^3),

mesurée par la méthode d'opposition, c'est-à-dire pendant que l'action chimique est suspendue, est la même avec des dissolutions concentrées ou étendues de plus de 20 volumes d'eau. (M. J. Regnauld l'a constaté avant nous.)

Elle est indépendante de la température entre 10 et 50 degrés centigrades (1).

Elle est indépendante de la résistance de l'élément entre 2 mètres et 30 000 mètres de mercure.

Elle est la même avec des dissolutions aérées ou non.

Elle est la même après deux minutes et après un jour d'immersion du cuivre ou du zinc.

Elle est la même avec du zinc pur ou amalgamé.

Elle varie à peine, lorsque $\frac{1}{4}$ de sulfate de zinc est mélangé au sulfate de cuivre, lorsqu'on emploie du cuivre et du zinc du commerce, ou lorsqu'on interpose divers liquides entre les dissolutions salines.

La force électromotrice de ce même élément, mesurée par la méthode des dérivations ou par celle des circuits alternatifs, c'est-à-dire pendant une action chimique plus ou moins intense, est toujours un peu inférieure à celle qu'il possède avant l'action chimique : toutefois, elle n'en diffère jamais de plus de $\frac{1}{50}$, pourvu qu'on emploie un sulfate de cuivre assez concentré et qu'on l'empêche de s'infiltrer du côté du zinc.

La force électromotrice d'un élément Daniell est donc assez constante pour servir de terme de comparaison.

L'élément qui me sert de type est formé de deux verres A et B communiquant entre eux par un tube en U renversé, plein de sulfate de zinc dissous et fermé aux deux bouts par de la vessie (*fig.* 7). Ce tube porte à sa courbure ex-

---

(1) La force électromotrice varie un peu quand on chauffe séparément le cuivre ou le zinc ; exemple :

Zinc à 11°, cuivre à 41°.....	F = 102,2
Zinc à 41°, cuivre à 11°.....	F = 97,9

terne une tubulure par où s'introduit le liquide conducteur. Dans le verre A est une dissolution de sulfate de zinc et une lame de zinc; dans l'autre, une dissolution de sulfate de cuivre presque saturée et une lame de cuivre galvanique (1). La force électromotrice est mesurée par la *méthode d'opposition* (p. 325). Après chaque détermination on enlève le tube en U, on le vide et on le conserve pour l'usage. Par cette disposition on évite le contact des métaux et des diaphragmes, ainsi que le mélange des dissolutions; la force électromotrice est d'une constance parfaite.

Je n'ai pu adopter l'unité de M. E. Becquerel, c'est-à-dire la force électromotrice avant la polarisation de l'élément *zinc-platine dans l'acide sulfurique* $\frac{1}{10}$. Cette force, comme la plupart des forces électromotrices avant la polarisation, varie avec la durée d'immersion du platine. Elle est, par exemple, 159 après une seconde d'immersion, 152 après 10 secondes, 151 après une minute. La diminution est bien plus considérable encore lorsque l'acide contient de l'hydrogène en dissolution, ainsi que cela arrive toujours quand on y laisse séjourner le zinc; après une minute, elle est souvent inférieure à 100. Elle varie aussi de quelques unités avec la qualité du platine employé.

TRAVAIL CHIMIQUE DE L'UNITÉ DE FORCE ÉLECTROMOTRICE DANS L'UNITÉ DE RÉSISTANCE (2).

L'unité de résistance que nous adoptons est la résistance d'une colonne de mercure à zéro, ayant 1 mètre de long et 1 millimètre carré de section.

D'après M. Pouillet, un courant capable de dégager $\frac{1}{9}$ de gramme d'hydrogène en une minute est 13787 fois plus fort que celui qui est donné par un couple thermo-électrique (Bi — Cu) à travers 20 mètres de cuivre de 1 millimètre

(1) Avec du cuivre laminé, la force électromotrice de l'élément est plus forte de $\frac{1}{200}$.

(2) RAOULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 11 janvier 1863.

de diamètre. On pourrait déduire de cette donnée le travail chimique de l'élément Daniell dans l'unité de résistance, si l'on connaissait la force électromotrice de cet élément par rapport à celle de l'élément thermo-électrique, et la conductibilité du mercure par rapport à celle du cuivre. Malheureusement on ne les connaît pas bien. M. J. Regnauld a trouvé que la force de l'élément Daniell vaut 175 fois celle d'un élément thermo-électrique *sans soudure*, mais, selon lui, un élément avec soudure, tel que celui que paraît avoir employé M. Pouillet, possède une force différente. Quant à la conductibilité du cuivre par rapport au mercure, elle n'est pas connue d'une manière certaine : M. Pouillet l'a évaluée à 38,42 et M. E. Becquerel à 49,45. Il est donc utile de déterminer directement le poids de cuivre précipité en 1 minute, dans un circuit de résistance 1, par une force électromotrice égale à celle d'un élément Daniell.

La méthode qui se présente d'abord à l'esprit, pour arriver à ce résultat, consiste à chercher le poids de cuivre réduit du sulfate de cuivre, dans un temps déterminé, par une pile dont on mesure la force électromotrice et la résistance avant et après l'opération. C'est celle que M. E. Becquerel a suivie (1). On voit de suite combien cette méthode est laborieuse et à combien de causes d'erreur elle est soumise. M. E. Becquerel a trouvé ainsi « pour la quantité de cuivre qui serait déposée en une heure dans un circuit formé par un fil d'argent de 1 millimètre de diamètre et à 0 degré, par une force électromotrice égale à celle du couple *zinc-platine* (dans l'eau acidulée), des nombres compris entre 86 et 98 grammes, en moyenne, $91^{gr},37$. » En admettant 151 pour la force du couple zinc-platine par rapport à l'élément Daniell (ce qui est incertain, comme je l'ai dit plus haut), et 55,5 pour la conduc-

(1) *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. Ier (1861).

tibilité de l'argent par rapport au mercure, on déduit de ce résultat que, dans une résistance totale de 1 mètre de mercure de 1 millimètre carré de section, un élément Daniell précipiterait $23^{mgr},14$ de cuivre en 1 minute.

Nous avons trouvé par la méthode suivante, qui est extrêmement simple et sûre, $22^{mgr},69$.

Un long tube capillaire horizontal, fixé au fond d'une rigole creusée dans une pièce de bois, engage ses extrémités, par l'intermédiaire de bouchons, dans des bouts de tubes larges servant aux communications. Il est plein de mercure et enveloppé de glace. Il a été calibré avec soin; sa section moyenne est de 839 millimètres carrés et sa longueur de $876^{mm},12$; sa résistance est équivalente à celle d'une colonne de mercure à zéro, de 1 millimètre carré de section et de 1043 millimètres de long.

On fait communiquer les extrémités du tube avec un double circuit, l'un qui renferme une pile de Daniell P et un petit rhéostat, l'autre qui renferme une boussole à long fil. Le courant dérivé qui passe dans la boussole varierait en général, pendant les deux ou trois heures que dure l'expérience, si tout l'appareil était abandonné à lui-même; mais on observe très-fréquemment l'aiguille à l'aide d'un microscope et, aussitôt qu'elle n'est plus exactement au repère, on l'y ramène en tournant un peu le rhéostat. Quand l'expérience a duré un temps t suffisamment long, on détermine: 1° l'intensité f dans la boussole; 2° l'augmentation p du poids de la lame de cuivre dans un élément de la pile P; 3° l'intensité F produite directement dans la boussole par un élément Daniell unité. Alors on calcule le poids $C\varepsilon$ de cuivre qu'un élement Daniell précipiterait en une minute dans l'unité de résistance, par la formule

$$C\varepsilon = \frac{p \times F \times 1,043}{t \times f}.$$

En effet, d'après ce que j'ai dit précédemment, l'intensité f

mesure la force électromotrice d'un élément de résistance *nulle* qui produirait dans le tube le même courant que la pile P et qui, par conséquent, précipiterait un poids p de cuivre en t minutes dans la résistance 1,043. La dérivation permanente dans le long fil de la boussole ne modifie pas d'une façon appréciable l'intensité du courant de la pile. Comme les intensités dans la même résistance sont proportionnelles aux forces électromotrices, le poids de cuivre réduit dans les mêmes conditions par un élément Daniell, dont la force est mesurée par F, serait $p \times \frac{F}{f}$. Le poids $C\varepsilon$ de cuivre précipité en une minute dans la résistance 1 serait donc

$$C\varepsilon = \frac{p.F}{f} \times \frac{1,043}{t}.$$

Voici les données d'une expérience :

La pile P est formée de 4 éléments Daniell :

$F = 0,9664$ correspondant à $75^\circ.6'$, $p = 1113$ milligrammes,
$f = 0,2815$ correspondant à $16^\circ.21'$, $t = 176$ minutes.

On en tire

$$C\varepsilon = 22^{mgr},63.$$

Quatre expériences très-concordantes, et où les différences ne portent que sur les centièmes de milligramme, donnent la moyenne suivante :

$$C\varepsilon = 22^{mgr},69.$$

En divisant ce nombre par 31,6 (équivalent du cuivre pour $H = 1$), on obtient le poids d'hydrogène $H\varepsilon$ que le même courant pourrait dégager en une minute, s'il n'y avait pas de polarisation ; on trouve

$$H\varepsilon = 0^{mgr},718.$$

« Tel est, en milligrammes, le poids de l'hydrogène dé-

gagé en une minute dans la résistance 1 par une force électromotrice égale à celle de l'élément Daniell unité. »

M. J. Regnauld a trouvé que la force électromotrice de l'élément thermo-électrique est 175 fois plus faible que celle de l'élément Daniell unité; d'après cela, le nombre de milligrammes d'hydrogène dégagés en une minute par un courant égal à celui que l'élément thermo-électrique produit dans la résistance 1, serait

$$\frac{0,718}{175} = 0,004103.$$

En admettant le nombre 49,45 donné par M. E. Becquerel, pour la conductibilité du cuivre par rapport au mercure, on déduit de l'expérience de M. Pouillet un nombre très-voisin de celui-ci. On a en effet :

$$\frac{1000}{9 \times 13787} \times \frac{20}{\frac{\pi}{4} \times 49,45} = 0^{mgr},004151.$$

C'est là une forte raison pour considérer comme exacts les nombres suivants :

13787 quantité d'électricité nécessaire pour décomposer 1 gramme d'eau, d'après M. Pouillet;

49,45 rapport de la conductibilité du cuivre à celle du mercure, d'après M. E. Becquerel;

175 rapport de la force électromotrice de l'élément Daniell à celle de l'élément thermo-électrique, d'après M. J. Regnauld.

Le mercure dont je me suis servi a été obtenu en décomposant par la chaleur l'oxyde de mercure dans une cornue de grès. J'ai constaté que du mercure impur de la cuve, purifié par un conctact de 2 mois avec une dissolution d'azotate de mercure, possède la même conductibilité à $\frac{1}{500}$ près. C'est donc justement que M. Pouillet a choisi la conductibilité du mercure pour terme de comparaison.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES ÉLÉMENTS COMPLEXES ET DES ÉLÉMENTS POLE A POLE.

J'appelle éléments complexes ceux où chaque demi-élément positif ou négatif est lui-même formé de plusieurs demi-éléments jouissant de forces électromotrices différentes. Par exemple, un élément de Smée, où l'on remplace le zinc par une lame moitié cuivre, moitié zinc, forme un élément complexe.

Considérons un canal horizontal COPZ plein de liquide, en forme d'Y et renfermant à l'extrémité de chaque branche une lame métallique (*fig.* 8). Supposons à l'extrémité C une lame de cuivre, à l'extrémité Z une lame de zinc, à l'extrémité P une lame de plomb. Concevons Z et P réunis par un fil métallique court; nous avons un élément complexe Y où le zinc et le plomb forment ensemble le pôle négatif PZ et le cuivre le pôle positif C. Soit F la force électromotrice que posséderait cet élément Y si la branche du zinc était supprimée, c'est-à-dire la force de l'élément cuivre-plomb; F′ la force électromotrice que posséderait l'élément Y si la branche du plomb était supprimée, c'est-à-dire la force de l'élément cuivre-zinc; r la résistance de la branche OP passant par le plomb; r' la résistance de la branche OZ passant par le zinc; f la force électromotrice de l'élément complexe Y. On a

$$f = \frac{F'r + Fr'}{r + r'}.$$

Conséquemment, cette force électromotrice f est indépendante de la résistance de la branche CO et de la résistance totale de l'élément; elle ne dépend que du rapport $\frac{r'}{r}$ des résistances des branches dans lesquelles le courant général serait obligé de se diviser pour passer par l'un ou l'autre métal du pôle complexe PZ.

En effet, désignons la somme algébrique des forces élec-

tromotrices dans la branche OP par φ, dans la branche OZ par φ' et dans la branche OC par φ''. Supposons d'abord la force φ seule agissante. Alors la branche OP est dans le cas d'un élément dont on a réuni les pôles par un fil de dérivation OZ de résistance r', et elle produit, comme nous l'avons démontré, dans le conducteur interpolaire CMD, le même effet qu'un électromoteur simple de force électromotrice $\frac{\varphi r'}{r'+r}$. Semblablement, la force φ', agissant seule, produirait dans le conducteur interpolaire CMD le même effet qu'une force représentée par $\frac{\varphi' r}{r'+r}$. Quant à la force φ'', placée dans la partie non bifurquée du circuit, elle agit avec toute son intensité dans le conducteur CMD ; il faut seulement observer qu'elle est contraire aux deux précédentes. La résultante de ces trois forces est donc :

$$f = \frac{\varphi r'}{r'+r} + \frac{\varphi' r}{r'+r} - \varphi'',$$

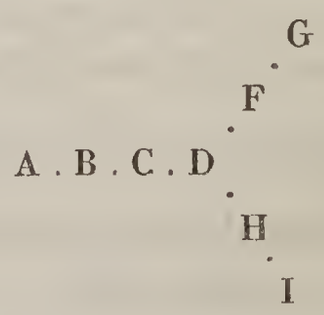
ou

$$(\varepsilon) \qquad f = \frac{(\varphi - \varphi'')r' + (\varphi' - \varphi'')r}{r'+r}.$$

Remarquons maintenant que $\varphi - \varphi'' = F$ et $\varphi' - \varphi'' = F'$. En remplaçant dans la formule précédente, on obtient

$$(\eta) \qquad f = \frac{Fr' + F'r}{r'+r}.$$

Ma méthode d'opposition permet de vérifier cette formule par expérience. On met 8 verres à boire en contact, de manière que leur ensemble simule un Y, comme ci-dessous :



Ces verres contiennent des liquides différents, et quelques-

uns renferment des lames métalliques. Ils sont mis en communication par des tubes en V renversés d'égale dimension, tubulés à la partie courbe, remplis d'une même dissolution de sulfate de zinc et bouchés par des membranes de vessie. La résistance de ces tubes est à peu près la même; on achève de la rendre tout à fait égale en y enfonçant plus ou moins des tiges de verre qui traversent les bouchons des tubulures. La résistance d'un de ces tubes est très-considérable, puisqu'elle vaut environ 3000 mètres de mercure de 1 millimètre carré de section. La résistance du liquide placé dans un verre, entre deux tubes consécutifs, étant à peine de 30 mètres de mercure, est relativement négligeable. Ainsi, la résistance entre deux compartiments de la chaîne est mesurée par le nombre des tubes interposés. En assemblant diversement les métaux plongés dans les verres, on forme des éléments dont on mesure la force électromotrice par la méthode d'opposition (*fig.* 9).

Voici quelques résultats :

ÉLÉMENTS COMPLEXES.		$\frac{r'}{r}$	FORCE électromotrice	
Pôle +	Pôle —		observée.	calculée
Cuivre, sulfate de cuivre dans A..	Zinc, sulfate de zinc dans I. ... Plomb, acétate de plomb dans G.	1	72,9	73,3
Cuivre, sulfate de cuivre dans D.	Zinc, sulfate de zinc dans I..... Plomb, acétate de plomb dans G.	1	72,9	73,3
Cuivre, sulfate de cuivre dans A..	Zinc, sulfate de zinc dans H..... Plomb, acétate de plomb dans G.	$\frac{1}{2}$	81,7	82,2
Cuivre, sulfate de cuivre dans A..	Zinc, sulfate de zinc dans I..... Plomb, acétate de plomb dans F.	2	65,2	64,4
Cuivre, sulfate de cuivre dans A..	Zinc, sulfate de zinc dans I..... Plomb, acétate de plomb dans D.	∞	46,6	46,6
Cuivre, sulfate de cuivre dans A..	Zinc, sulfate de zinc dans D .... Plomb, acétate de plomb dans G.	0	100,0	100,0

La dernière colonne du tableau précédent renferme les

résultats calculés par la formule (η) dans laquelle $F = 46,6$ et $F' = 100$. (F est la force électromotrice de l'élément cuivre-plomb, r est la résistance de la branche DG passant par le plomb; F' est la force électromotrice de l'élément cuivre-zinc, r' la résistance de la branche DI passant par le zinc.)

Corollaires. — I. Si, dans la formule (η), on fait $F = F'$, on tombe dans le cas d'un élément simple ordinaire, où chaque face polaire est homogène. Il vient alors

$$f = F = F';$$

c'est-à-dire que la force électromotrice d'un élément simple ordinaire est indépendante de sa forme et de ses dimensions.

II. Deux éléments ordinaires, dans des cellules séparées, de résistance R et R' et de force électromotrice F et F', réunis par leurs pôles de même nom, ne sont que des éléments complexes où les points de dérivation sont aux pôles mêmes; il suffit donc, pour avoir la force électromotrice de leur système, de faire dans (η) $r = R$ et $r' = R'$. On obtient ainsi

$$f = \frac{R'F + RF'}{R' + R},$$

ou, sous une autre forme,

$$f = \frac{\frac{F_1}{R_1} + \frac{F_2}{R_2}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}.$$

Il est aisé de passer de là au cas où n éléments de forces électromotrices $F_1, F_2, \ldots, F_n$ et de résistances $R_1, R_2, \ldots, R_n$, sont réunis *pôle à pôle;* la force électromotrice de la pile est alors

$$f = \frac{\frac{F_1}{R_1} + \frac{F_2}{R_2} + \ldots + \frac{F_n}{R_n}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \ldots + \frac{1}{R_n}}.$$

On sait d'ailleurs que la résistance r de la pile est

$$r = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \ldots + \frac{1}{R_n}}.$$

Il est facile maintenant de calculer l'intensité i du courant qu'une telle pile produit dans un conducteur extrapolaire de résistance a. On applique simplement la formule

$$i(r + a) = f.$$

On sait que M. Pouillet (*Traité de Physique*), sans passer par la considération des forces électromotrices, a trouvé une formule qui permet de calculer l'intensité i lorsque l'on connaît les résistances $R_1, R_2, \ldots, R_n$ et les *intensités* des courants produits isolément dans a par chacun des éléments de la pile.

INDÉPENDANCE DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DES DEMI-ÉLÉMENTS.

Un élément à deux liquides est formé de deux parties séparées par un diaphragme poreux; chacune de ces parties, qui se compose d'un métal et du liquide qui le baigne, est ce que j'appelle un *demi-élément*. Une lame de cuivre dans du sulfate de cuivre est un demi-élément.

La force électromotrice produite au contact de deux demi-éléments est la différence algébrique des forces produites par chacun d'eux au contact d'un troisième demi-élément quelconque. Tout se passe comme s'il ne se produisait point de force électromotrice au contact des liquides entre eux.

Cette loi, dans le cas particulier où les liquides des demi-éléments sont de même nature, peut être considérée comme suffisamment démontrée par les expériences de Wheatstone, de Poggendorff, de Lenz et Saweljev, de M. Edm. Becquerel; nous avons fait un très-grand nombre

d'expériences qui démontrent qu'elle est sensiblement vérifiée dans tous les cas. En voici quelques-unes :

1° *Sur les éléments constants.*

+Cuivre, sulfate de cuivre — Zinc, sulfate de zinc....	—100
+Cuivre, sulfate de cuivre — Plomb, acétate de plomb.	— 46,6
Différence....	— 53,4
+Plomb, acétate de plomb — Zinc, sulfate de zinc...	53,2

2° *Sur les éléments variables (avant la polarisation).*

+Platine, acide sulfurique $\frac{1}{10}$ — Cuivre, sulfate de cuivre.	+51
+Cuivre, sulfate de cuivre — Platine, potasse $\frac{1}{10}$.....	—18
Différence....	+69
+Platine, acide sulfurique $\frac{1}{10}$ — Platine, potasse $\frac{1}{10}$.....	68

3° *Sur les voltamètres dont les lames sont polarisées.*

+Cuivre, sulfate de cuivre — { Platine polarisé par H dans $SO^3 \frac{1}{10}$..... }	— 44
+Platine polarisé par O dans $SO^3 \frac{1}{10}$ — { Cuivre, sulfate de cuivre... }	+165
Différence....	+209
+Platine polé par O dans $SO^3 \frac{1}{10}$ — { Platine polé par H dans $SO^3 \frac{1}{10}$.... }	210

4° *Sur les éléments complexes.*

+Cuivre, sulfate de cuivre — { Zinc, sulfate de zinc... Platine, chlorure de platine ($r = r'$)..... }	—22,8
+Cuivre, sulfate de cuivre — { Plomb, acétate de plomb. Argent, azotate d'argent ($r = r'$)..... }	— 2,7
Différence....	—20,1
+ { Argent, azotate d'argent ($r = r'$) Plomb, acétate de plomb.... } — { Zinc, sulfate de zinc..... Platine, chlorure de platine ($r = r'$) }	20,2

Les résultats relatifs aux électrodes polarisés ont été obtenus par la méthode des circuits alternatifs, les autres l'ont été par la méthode d'opposition; ils se rapportent donc tous aux forces électromotrices avant le courant. La loi se vérifie également bien pour les forces électromotrices pendant le courant, comme je m'en suis assuré par la méthode des dérivations.

L'exactitude de la loi des *demi-éléments* est subordonnée à celle des *chaînes liquides,* qu'on trouvera plus loin; cette dernière est sujette à des exceptions toujours faibles et qui dépassent rarement 2.

Il suffit donc de connaître les forces électromotrices des éléments formés par différents *demi-éléments* avec le demi-élément constant *cuivre, sulfate de cuivre*, pour pouvoir calculer avec une grande approximation la force électromotrice d'un élément formé par la combinaison de deux quelconques d'entre eux.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DUE A L'ACTION RÉCIPROQUE DES LIQUIDES.

Pour obtenir l'effet électrique dû à l'action réciproque de deux liquides en contact, MM. Becquerel plongent dans chaque liquide une lame de platine, et ils observent, *avant la polarisation,* l'intensité du courant. D'après eux, l'électricité des couples ainsi formés est due tout entière à l'action des liquides l'un sur l'autre, parce que les lames ne sont pas attaquées.

Il existe bon nombre d'éléments à deux liquides et à lames de platine dont la force électromotrice est très-grande et où cependant il n'y a aucune action chimique connue des liquides sur le platine ou des liquides l'un sur l'autre. Aussi ne pouvons-nous admettre *à priori,* avec MM. Becquerel, que la force électromotrice avant la polarisation dans les éléments de cette espèce soit due à l'action réciproque des liquides. Il n'y a pas de raison pour admettre

davantage qu'elle résulte de l'action des liquides et des métaux. C'est à l'expérience de décider la question.

Ma méthode d'opposition convient parfaitement à la mesure des forces électromotrices avant la polarisation des lames de platine. En prenant soin de ne fermer le circuit que pendant des instants très-courts, et juste suffisants pour juger du sens du courant, on arrive souvent à l'équilibre avant que les lames se soient sensiblement polarisées. Toutefois, il est nécessaire de les dépolariser et de voir si, après la dépolarisation, l'équilibre subsiste encore; s'il subsiste, on mesure la force électromotrice de la pile compensatrice et l'on obtient ainsi, avant la polarisation, la force électromotrice de l'élément expérimenté.

Avec mon procédé, la polarisation se fait lentement; aussi puis-je employer des lames de peu d'étendue. Les lames dont je fais usage sont des rectangles de 2 centimètres de hauteur sur 5 centimètres de largeur; elles sont soudées à l'or pur avec des fils de platine destinés à établir les communications.

Pour dépolariser les lames de platine, je les lave d'abord avec un filet d'eau; puis, pendant quelques minutes, je les fais servir d'électrode positif dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; ensuite je les lave encore à l'eau distillée, et enfin je les porte au rouge dans la flamme d'une lampe à alcool. Ce moyen de dépolarisation s'applique aussi à l'or. Il a l'avantage de ne dégager aucune vapeur acide, et d'enlever d'une manière sûre tous les corps étrangers dont le courant revêt les électrodes. Dans certains cas, il est utile de laver les lames à l'acide azotique avant de les soumettre à ce traitement.

Mon procédé de dépolarisation ne communique au platine aucune action électromotrice particulière; j'ai constaté, en effet, qu'un couple de deux lames de platine découpées dans la même feuille, plongées *en même temps* et *complétement* dans l'acide sulfurique étendu, ne pos-

sède aucune force électromotrice, lors même qu'elles ont été dépolarisées de deux manières fort différentes; quand, par exemple, l'une ayant été traitée comme il vient d'être dit, l'autre a été immergée pendant cinq minutes dans l'eau chlorée, lavée à l'eau et rougie au foyer d'une lentille.

FORCE PRODUITE AU CONTACT DU PLATINE OU DE L'OR.

Mes expériences ont d'abord fait connaître le fait suivant :

Au contact d'un liquide et d'un métal, et sans qu'il s'exerce entre eux aucune action chimique connue, il se produit une force électromotrice qui peut être considérable.

L'existence d'une force au contact d'un liquide et du platine est démontrée par la variation qu'elle éprouve avec le temps. Pour suivre facilement cette variation, j'ai construit un élément en mettant, d'un côté du diaphragme, une *lame de cuivre dans du sulfate de cuivre concentré,* et de l'autre côté une *lame de métal* M *dans un liquide* L. Cet élément d'étude est pareil à mon élément type (*fig.* 7) ; il est formé de deux verres juxtaposés, communiquant ensemble par un tube en U renversé ; un de ces verres renferme le demi-élément *cuivre*, *sulfate de cuivre*, l'autre renferme le demi-élément *métal* M *dans liquide* L ; le tube en U, qui réunit les liquides, est bouché aux deux bouts par une membrane de vessie et quelquefois par de la terre cuite, et il est rempli de sulfate de cuivre étendu. J'ai mesuré, par ma méthode d'opposition, la force électromotrice *avant la polarisation* et à différentes époques de l'immersion de M.

Quand M est du platine ou de l'or, cette force électromotrice varie avec la durée de l'immersion de la lame. Les variations sont de sens et de grandeur différents, suivant la nature de L et de M : elles sont souvent étendues dans les premiers instants, et s'éteignent, en général, après cinq minutes ; dans certains cas, cependant, elles se continuent pendant une demi-heure. Elles se rapportent à une

force électromotrice produite au contact du liquide L avec l'or ou le platine; car la force électromotrice produite au contact du cuivre et du sulfate de cuivre est parfaitement invariable, ainsi que la force due à l'action réciproque du liquide L et du sulfate de cuivre. Ce qui le prouve, c'est qu'on retrouve, pour l'élément, la même force électromotrice à plus d'une demi-heure d'intervalle, pourvu qu'on l'observe après le même temps d'immersion de M.

La variation la plus grande que j'aie observée se rapporte à la force produite dans le contact du platine avec l'acide sulfurique étendu, saturé d'hydrogène. On a :

ÉLÉMENT.		TEMPS d'immersion du platine.	FORCE électromotrice.
Cuivre dans sulfate de cuivre	Platine dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$ saturé d'hydrogène.	1^s	-31
		5^s	-12
		20^m	-1
		1^m	$+4$
		2^m	$+9$

Le signe qui précède chaque force électromotrice est celui du pôle platine. On voit que le sens de la force électromotrice est différent suivant qu'on l'observe dans les premières secondes d'immersion ou après quelques minutes. La variation totale est 40.

Il m'a semblé qu'il y avait là une véritable *polarisation spontanée;* aussi ai-je donné ce nom aux variations analogues qui surviennent, avec le temps, dans la force électromotrice des lames.

La polarisation spontanée paraît positive (par O) dans les liquides oxydants, négative (par H) dans les liquides réducteurs, et de sens variable dans les autres liquides. Voici, à l'appui de cette observation, quelques exemples tirés de ma thèse :

ÉLÉMENTS.		TEMPS d'immersion de M.	FORCE électromotrice.
— Cuivre, sulfate de cuivre.	+ Or, acide azotique (acide 1, eau 20).	10^s 1^m 8^m 20^m	42 48 53 58
+ Cuivre, sulfate de cuivre	— Or, hyposulfite de soude (sel 1, eau 5).	6^s 1^m 5^m	4 27 32
— Cuivre, sulfate de cuivre.	+ Or, acide sulfurique (acide 1, eau 10).	6^s 1^m	44 49
— Cuivre, sulfate de cuivre.	+ Platine, acide azotique (acide 1, eau 5)	6^s 1^m 3^m 20^m	63 65 67 69
+ Cuivre, sulfate de cuivre.	— Platine, hyposulfite de soude (sel 1, eau 5).	6^s 1^m 5^m	11 21 22
— Cuivre, sulfate de cuivre.	+ Platine, acide sulfurique (acide 1, eau 10).	1^s 6^s 1^m	59 53 51

En général, les variations avec le platine sont plus faibles qu'avec l'or.

L'existence d'une force électromotrice, au contact d'un liquide avec l'or ou le platine, vient d'être démontrée par ses variations. Elle est encore démontrée par ce fait que l'or et le platine ne produisent pas, dans les mêmes circonstances, des forces électromotrices égales. La différence est déjà assez considérable dans les exemples ci-dessus; voici quelques exemples où elle est très-grande.

	Force électromotrice.
— Platine, azotate de soude concentré..... + Platine, azotate d'argent dans 10 d'eau.....	8
— Or, azotate de soude concentré..... + Or, azotate d'argent dans 10 d'eau.....	39
— Platine, acétate de soude $\frac{1}{10}$..... + Platine, acétate d'argent concentré.....	21
— Or, acétate de soude $\frac{1}{10}$..... + Or, acétate d'argent concentré.....	43
Couple + *platine* — *or*, dans azotate de soude concentré.	20
Couple + *or* — *platine*, dans azotate d'argent $\frac{1}{10}$.....	11

(Les nombres de la dernière colonne sont les forces électromotrices avant la polarisation, après trois minutes d'immersion complète des lames).

Ces exemples, où la variation est extrême, ont été choisis pour bien mettre en évidence la force électromotrice produite au contact d'un métal et d'un liquide qui n'exerce sur lui aucune action chimique. La variation ne tient pas au mode de préparation des lames, car dans les dissolutions de soude, de potasse, d'acide sulfurique, de sulfate de cuivre, de chlorure de platine, de chlorure de fer, l'or et le platine produisent le même effet ou à peu près. Donc :

Au contact d'un liquide et d'un métal, et sans qu'il paraisse s'exercer entre eux aucune action chimique, sans qu'il existe aucune affinité connue, il se produit une force électromotrice quelquefois considérable (1).

---

(1) Dans ma thèse, j'ai cru pouvoir expliquer une partie des phénomènes dont il vient d'être question, par le défaut d'homogénéité des liquides, qui n'offrent point, au contact des lames immergées, des molécules identiques. Une lame de platine, par exemple, dans du chlorure de platine étendu, touche par quelques points des molécules de chlorure concentré et, par d'autres points, des molécules d'eau pure, et forme ainsi un système de demi-éléments de constitution différente. Ces demi-éléments combinés 2 à 2 forment des couples locaux, dont le circuit est constamment fermé ; il doit

FORCE PRODUITE AU CONTACT DE DEUX LIQUIDES.

Pour démontrer l'existence d'une force électromotrice au contact des liquides, M. Becquerel père a imaginé de faire une pile avec une chaîne de liquides terminée aux deux bouts par des liquides et des métaux identiques. Celle qui lui a donné les effets les plus marqués était ainsi constituée :

+ Platine A, eau | Ac. azotique | Potasse | Eau, platine B —

Le courant va de A vers B par le conducteur extérieur. J'ai mesuré les forces électromotrices d'un grand nombre de chaînes analogues, terminées aux deux bouts par des demi-éléments identiques ; elles sont, en général, extrêmement faibles, mais quand l'un des liquides est l'eau pure, elles prennent quelquefois une intensité notable. La chaîne qui m'a donné la plus grande force électromotrice est la suivante :

— Cuivre A, sulfate de cuivre | Potasse | Eau
| Ac. azotique | Sulfate de cuivre, cuivre B +

Le courant se soutient aussi longtemps que l'eau intermédiaire reste pure; il va de B vers A dans le conducteur interpolaire, la force électromotrice est 10.

Ces expériences démontrent positivement l'existence d'une force électromotrice au contact de l'eau pure avec une dissolution acide ou alcaline et, en général, la possibilité d'une pareille force au contact de deux liquides.

La *chaleur voltaïque* d'un élément Daniell est la chaleur dégagée par le courant dans le circuit entier, y compris l'élément, lors de la réduction d'un équivalent de cuivre ($31^{gr},6$). Elle est de 23900 calories (1). Comme les

---

en résulter des courants locaux et par suite une polarisation qui peut être différente pour l'or et le platine.

(1) Raoult, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 14 septembre 1863.

chaleurs voltaïques x sont proportionnelles aux forces électromotrices F, on les obtient par la proportion

$$\frac{x}{23900} = \frac{F}{100},$$

d'où

$$x = F \times 239;$$

c'est-à-dire que, pour avoir la chaleur voltaïque d'un élément, il suffit de multiplier par 239 sa force électromotrice rapportée à celle de Daniell. La *chaleur chimique* est celle que produit l'action chimique accomplie dans l'élément, lors du dégagement d'un équivalent d'électricité; elle est 23600 calories dans l'élément Daniell. Il est des cas où il est impossible de la mesurer directement, mais on peut la calculer lorsque l'on connaît les actions chimiques accomplies sur le trajet du courant, au moyen des déterminations faites par MM. Favre et Silbermann et par nous. Nous démontrerons, dans la seconde partie de ce travail, que *la chaleur voltaïque est généralement peu différente de la chaleur chimique.*

Considérons l'élément *zinc, potasse* $\frac{1}{10}$, | *cuivre, sulfate de cuivre*, qui ne diffère de l'élément Daniell qu'en ce que la potasse y remplace le sulfate de zinc; la force électromotrice est 135 et la chaleur voltaïque $135 \times 239 = 32265$. La chaleur chimique, correspondant aux diverses réactions accomplies sur le trajet du courant, se compose comme il suit :

	Calories.
Oxydation de 33 grammes de zinc.....	+ 42450
Hydratation de l'oxyde de zinc.....	+ 600
Combinaison de l'oxyde de zinc et de la potasse.	+ 700
Substitution de KO à CuO dans CuO, SO^3.....	+ 8360
Somme.....	+ 52110
Décomposition de l'oxyde de cuivre.....	— 21880
Chaleur totale.....	+ 30230

Ainsi, la chaleur voltaïque est 32260 et la chaleur chi-

mique 30230 ; elles diffèrent trop peu l'une de l'autre pour qu'on puisse douter que toutes les actions chimiques accomplies dans l'élément ne participent à la chaleur voltaïque et, par conséquent, au courant électrique. Nous concluons de là que l'action réciproque de la potasse et du sulfate de cuivre produit une force électromotrice considérable, dont la valeur est $\frac{8360}{239} = 34$ au moins.

On peut interposer une dissolution quelconque entre la potasse et le sulfate de cuivre, sans modifier sensiblement la force électromotrice de la chaîne. Si, par exemple, on interpose une dissolution d'azotate de soude, la force électromotrice de l'élément reste exactement 135. Les divers contacts de la potasse et de l'azotate de soude, de l'azotate de soude et du sulfate de cuivre, produisent donc ensemble une force électromotrice aussi considérable que le seul contact de la potasse et du sulfate de cuivre ; et cependant, les liquides en présence ne produisent plus directement d'action chimique l'un sur l'autre et ils peuvent être mélangés sans dégager de chaleur. Donc, il se produit une force électromotrice au contact de deux liquides. Cette force peut être intense, lors même que les liquides n'exercent directement l'un sur l'autre aucune action chimique.

Loi des chaînes liquides.

Nous venons de dire que la force électromotrice d'une chaîne liquide ne change pas quand on place une dissolution quelconque entre deux dissolutions consécutives. C'est là un fait dont il importait d'établir la généralité par des expériences nombreuses ; voici notre procédé d'observation.

On dispose une rangée AB de verres à boire en contact. Le verre de l'extrémité A renferme une lame de *zinc* dans une dissolution de *sulfate de zinc*, et le verre de l'extrémité B une lame de *cuivre* dans une dissolution de *sulfate*

de cuivre. Les verres contigus sont mis en communication par des tubes en U renversés, remplis de liquides divers et fermés par des membranes de vessie (*fig.* 10). On a ainsi une sorte d'élément Daniell dont on mesure la force électromotrice par la méthode d'opposition (p. 325).

Voici, comme exemple, une série d'expériences qui démontrent que la force électromotrice due au contact de dissolutions d'acide sulfurique et de potasse est sensiblement la somme algébrique des forces électromotrices produites au contact de chacune de ces dissolutions avec une troisième quelconque.

POLE +	LIQUIDES INTERMÉDIAIRES.			POLE —	FORCE électro-motrice
Cuivre, sulfate de cuivre.	Potasse (KO = 1 HO = 9)	Acide sulfurique $\frac{1}{10}$.	Acide sulfurique (acide 1, eau 9).	Zinc, sulfate de zinc.	100
		Acide sulfurique à 55°...			100
		Acide azotique $\frac{1}{10}$.			99
		Sulfate de potasse.....			100
		Sulfate de soude.....			101
		Sulfate d'ammoniaque...			100
		Sulfate d'alumine.....			102
		Sulfate de zinc.			102
		Sulfate ferreux.			100
		Sulfate ferrique..... ..			100
		Sulfate de cuivre...			100
		Azotate de potasse.....			98
		Chlorure de potassium ..			99
		Iodure de potassium.....			99
		Sulfhydrate d'ammoniaq.			99
		Bichlorure de mercure...			103
		Eau.....			109

La force due à l'action de la potasse sur l'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ est à peu près 70, comme on le verra plus loin; les variations qui surviennent dans la chaîne sont donc, à part la dernière qui est exceptionnelle, très-faibles relativement

à cette force. J'ai rapporté dans ma thèse *six* séries d'expériences analogues faites avec toutes sortes de liquides choisis en vue d'obtenir les plus grandes variations de force électromotrice. Je n'ai, dans aucun cas, pu déterminer des écarts supérieurs à ceux de la série ci-dessus. Donc, *la force électromotrice produite au contact de deux dissolutions est à peu près la différence de celles qui se produisent au contact de chacune d'elles avec un troisième liquide quelconque.*

C'est en cela que consiste la loi des chaînes liquides. J'ai dit ailleurs que cette loi se vérifie également, lorsque la chaîne est traversée par un courant électrique intense, n'importe dans quelle direction.

Mesure de la force produite au contact de deux liquides.

Nous pensons que le procédé de MM. Becquerel, malgré ses incertitudes, est encore le meilleur pour évaluer la force électromotrice due au contact de deux liquides.

Un équivalent de potasse (47 grammes), en se combinant avec l'acide sulfurique dissous, dégage 16 000 calories. La force électromotrice x, due à la réaction de la potasse sur l'acide sulfurique, calculée d'après le principe de la concordance des forces électromotrices et des quantités de chaleurs, s'obtient au moyen de la proportion $\frac{x}{100} = \frac{16000}{23900}$; on en tire

$$x = 67.$$

Or, on a par expérience, avant la polarisation et après cinq minutes d'immersion complète des lames :

		Force électrom.
+ Platine, acide sulfurique $\frac{1}{10}$	— Potasse $\frac{1}{10}$, platine.	70
+ Or, acide sulfurique $\frac{1}{10}$	— Potasse $\frac{1}{10}$, or	70
+ Charbon, acide sulfurique $\frac{1}{10}$	— Potasse $\frac{1}{10}$, charbon.	73

Si l'on emploie des lames de *platine polarisées au*

maximum par l'oxygène, complétement revêtues d'oxygène, la force électromotrice de l'élément devient 77. On trouve, en effet, par la méthode des circuits alternatifs :

$$+ \text{ Platine polarisé par O dans } SO^3 \tfrac{1}{10} \left\{ \begin{array}{r} - \text{Cuivre, sulfate} \\ \text{de cuivre..} \end{array} \right\} + 165$$

$$+ \text{ Platine polarisé par O dans KO } \tfrac{1}{10} \left\{ \begin{array}{r} - \text{Cuivre, sulfate} \\ \text{de cuivre..} \end{array} \right\} + 88$$

D'où l'on tire, en vertu de la loi des demi-éléments :

$$+ \text{ Platine pol}^{\text{é}} \text{ par O dans } SO^3 \tfrac{1}{10} \left\{ \begin{array}{r} - \text{Platine pol}^{\text{é}} \\ \text{par O dans} \\ \text{KO } \tfrac{1}{10} \ldots \end{array} \right\} 165 - 88 = 77$$

Ainsi, avec des lames polarisées par l'oxygène, on obtient un effet peu différent, relativement, de celui qu'on obtient avec des lames dépolarisées ; et cela est très-remarquable, car le pouvoir électromoteur du platine polarisé par l'oxygène diffère considérablement de celui du platine naturel, et presque autant que ce dernier diffère lui-même du pouvoir électromoteur du zinc.

Voila donc quatre paires de lames (platine, or, charbon, platine polarisé) de nature très-différente et de pouvoir électromoteur très-différent, qui, employées à la place du platine dans le couple *acide sulfurique — potasse*, donnent à peu près le même résultat, et un résultat qui diffère lui-même assez peu de celui qu'annonce la théorie. Il est évident, dès lors, que la force électromotrice produite au contact de chaque lame varie généralement peu avec la nature du corps dissous, et que toutes conviennent également à recueillir l'électricité dégagée dans l'action réciproque des liquides. Comme il n'y a pas de raison *à priori* pour penser que l'un de ces électrodes donne des résultats plus particulièrement exacts, il faut choisir entre eux celui qui se prête le mieux aux manipulations ; le platine doit être préféré.

On peut obtenir la force électromotrice d'un élément à deux liquides et à lames de platine par une mesure directe ou par une mesure indirecte fondée sur la loi des demi-éléments. La première a toujours été employée par M. E. Becquerel; nous employons de préférence la seconde. Si nous voulons, par exemple, la force électromotrice de l'élément : —*platine, potasse* $\frac{1}{10}$ | +*platine, acide sulfurique* $\frac{1}{10}$, nous mesurons les forces électromotrices des éléments suivants :

+ Cuivre, sulfate de cuivre | — Potasse $\frac{1}{10}$, platine. $F = -18$
— Cuivre, sulfate de cuivre | + Ac. sulf. $\frac{1}{10}$, platine. $F = +51$

La différence $51 + 18 = 69$ de ces forces, considérées avec leurs signes, est la force cherchée. On a, en effet, par l'expérience directe :

+ Platine, potasse $\frac{1}{10}$ | — Acide sulfurique, platine.. $F = 69$

Cette méthode offre de grands avantages sur la méthode directe; on n'a, à chaque expérience, qu'une lame à dépolariser et à manier; on échappe à la difficulté de se procurer deux lames de platine de forces électromotrices identiques; on suit facilement les variations qui, comme nous l'avons vu, surviennent dans la force électromotrice avec le temps d'immersion; on rend chaque observation indépendante des erreurs faites sur les autres.

Dans toutes les expériences, il faut avoir soin d'immerger complétement le platine. Deux lames de platine dépolarisées, plongées en même temps, l'une *complétement*, l'autre *partiellement*, dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple où la lame partiellement immergée fait le pôle négatif et dont la force électromotrice peut aller à quatre unités. Dans tous les cas, la production d'une force électromotrice, au contact du platine et d'un liquide qui ne l'attaque pas, doit faire considérer comme suspectes les indications des expériences; on ne peut leur accorder quel-

que confiance que lorsqu'elles s'accordent pour démontrer un fait général.

D'après ce qui précède, l'étude des forces électromotrices dues à l'action réciproque des liquides se ramène à celle de l'élément *cuivre, sulfate de cuivre — platine, liquide* L. Voici le résumé de nombreuses observations (rapportées dans notre thèse) faites après une demi-minute d'immersion du platine.

La force électromotrice de l'élément varie quand on étend d'eau le liquide L, quelquefois assez rapidement si L est très-concentré; mais la variation ne se fait plus qu'avec une extrême lenteur à partir du moment où L ne contient plus qu'un équivalent de matière pour 100 équivalents d'eau (1).

La présence de l'air dans le liquide L a une influence considérable sur la force électromotrice, quand ce liquide est de l'eau pure (2), mais elle n'a que peu d'effet si le liquide L est une dissolution peu étendue.

La force électromotrice varie avec la température d'une manière très-inégale suivant la nature de L; avec du chlorure de sodium le changement est assez fort; avec du chlorure de platine il est faible, et avec l'acide azotique $\frac{1}{10}$ à peu près nul (entre 5 et 40 degrés).

D'où il résulte probablement que *la force électromotrice due à l'action réciproque de deux liquides varie peu avec leur degré de concentration, d'aération, et avec leur température.*

Relativement aux changements qui dépendent de la com-

---

(1) On a, par exemple,

Cuivre, CuO,SO^3,	Platine, $PtCl^2$ $\frac{1}{5}$	53
Cuivre, CuO,SO^3,	Platine, $PtCl^2$ $\frac{1}{20}$	55
Cuivre, CuO,SO^3,	Platine, $PtCl^2$ $\frac{1}{1000}$	59
Cuivre, CuO,SO^3,	Platine, eau pure.....	0

(2) — Cuivre, CuO,SO^3 | + Platine, eau pure bouillie. 00
— Cuivre, CuO,SO^3 | + Platine, eau pure aérée... 15.

position du liquide L, j'ai trouvé que, si on met du côté du platine différentes séries de dissolutions salines de même espèce et toujours dans le même ordre, la force électromotrice de l'élément d'étude varie toujours de la même manière. Dans la série des sels de potasse, l'effet est plus grand avec l'azotate qu'avec le chlorure, avec le chlore qu'avec l'acétate, avec l'acétate qu'avec le sulfate; il en est de même dans la série des sels de soude, de baryte, d'ammoniaque, de cuivre, de plomb, d'argent; et cela quel que soit le degré de concentration des dissolutions, pourvu qu'il reste à peu près le même dans une même série. L'ordre électromoteur des sels de même genre paraît le même que celui des acides; ainsi, l'azotate de soude est plus électro-négatif que l'acétate de soude, l'azotate d'argent plus que l'acétate d'argent, l'azotate de cuivre plus que l'acétate de cuivre, l'azotate de plomb plus que l'acétate de plomb, de même que l'acide azotique est plus électro-négatif que l'acide acétique.

M. Becquerel a fait, avant moi, des observations analogues sur les acides et les dissolutions saturées des sels de potasse. On peut formuler ces faits en disant : *De deux sels de même espèce, le plus électro-négatif est celui dont l'acide est le plus électro-négatif.*

En employant pour L des dissolutions salines de même genre, contenant environ 1 équivalent de sel, supposé anhydre, pour 150 équivalents d'eau, on trouve que la force électromotrice augmente régulièrement, quand on emploie les nitrates, ou les acétates, ou les sulfates, ou les chlorures de divers métaux pris dans l'ordre décroissant de leur affinité pour l'oxygène. Ainsi, pour ne citer que quelques exemples, on a (après 3 minutes d'immersion) :

PÔLE —	PÔLE +	FORCE électromotrice.
Cuivre, dans sulfate de cuivre.	Platine, dans nitrate de baryte	22
	Platine, dans nitrate de cuivre	38
	Platine, dans nitrate d'argent	44
	Platine, dans acétate de baryte	19
	Platine, dans acétate de cuivre	33
	Platine, dans acétate d'argent	39
	Platine, dans chlorure de baryum	24
	Platine, dans bichlorure de cuivre (Cu Cl)	39
	Platine, dans bichlorure de platine	54

Il y a exception pour les sels de protoxyde de fer et pour le protochlorure d'étain; ce dernier donne une force électromotrice beaucoup moindre que le chlorure de baryum lui-même. Si on ne considère que les sels qui ne tendent point à se suroxyder, on peut dire : *De deux sels de même genre, le plus électro-positif est celui dont le métal est le plus électro-positif.* Ce résultat s'observe également quand on opère avec des lames d'or.

DE LA POLARISATION.

L'étude de la polarisation a fait l'objet des travaux de MM. Joule (1), Wheatstone (2), Lenz et Saweljev (3), Gaugain (4), E. Becquerel (5). Les recherches de M. Joule ont conduit à des résultats peu exacts. Lenz et Saweljev, employant partout, quelquefois à tort, la méthode de Wheatstone, ont fait un très-grand nombre de déterminations, sans éclairer beaucoup le sujet. M. Wheatstone et M. Gau-

(1) Joule, *Bibliothèque universelle de Genève. — Archives de l'Électricité*, t. II; 1842.

(2) Wheatstone, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X.

(3) Lenz et Saweljev, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX; 1847.

(4) Gaugain, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1855.

(5) Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, 1856.

gain se sont uniquement occupés de la force électromotrice d'un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine ; leurs expériences, faites par des procédés différents, tendent à démontrer qu'il y a une force électromotrice *maxima* constante, correspondant à une décomposition de l'eau nettement caractérisée.

M. E. Becquerel seul a étudié la question d'une manière générale, en suivant une marche méthodique. Malheureusement, le procédé de Fechner, qu'il a employé exclusivement, ne lui a permis que d'observer la polarisation par des courants extrêmement faibles, à peine capables de dégager un centimètre cube d'hydrogène en une heure. Ses résultats se résument ainsi : « La polarisation diminue quand l'étendue des électrodes augmente ; elle est d'autant plus forte que le courant est plus intense. La polarisation par un même gaz est essentiellement variable, et il n'y a pas lieu de chercher à déterminer la valeur. »

Les expériences de M. E. Becquerel ayant suffisamment éclairé le sujet pour un dégagement très-faible ou nul, j'ai particulièrement étudié la polarisation par un courant intense. Mes expériences ont été faites par la méthode des circuits alternatifs qui donne, pour une action chimique d'intensité quelconque, la force électromotrice d'un électrolyte à $\frac{1}{1000}$ près de sa valeur.

POLARISATION PAR L'HYDROGÈNE.

L'élément de Smée (platine-zinc amalgamé, dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$) est celui qui m'a paru le plus propre à l'étude de la polarisation par l'hydrogène. Pour plus de constance, j'ai séparé les métaux par une cloison poreuse et j'ai renouvelé, à chaque expérience, l'acide du côté du platine. Pour obtenir un dégagement abondant d'hydrogène, je l'ai quelquefois combiné à 1 ou 2 éléments Daniell.

La force électromotrice de l'élément de Smée, quand l'a-

cide est pur du côté du platine, que l'air en est expulsé et que l'hydrogène se dégage en grande abondance, est 59, à la température de 12 degrés.

Cette force ne varie presque pas quand on fait varier la quantité d'air ou de sulfate de zinc dissous du côté du zinc. Il n'en est pas de même du côté du platine; si l'acide y est saturé d'air, la force électromotrice n'est point inférieure à 69. M. E. Becquerel a déjà signalé ce fait.

Si des traces de sulfate de zinc s'infiltrent du côté du platine, la force électromotrice diminue considérablement, même lorsque l'élément fonctionne tout à fait seul; elle diminue d'autant plus que le courant se prolonge davantage. Le sulfate de potasse et, en général, les sels alcalins mêlés à l'acide produisent encore une plus grande diminution.

La force de l'élément de Smée est, dans des limites très-étendues (de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{100}$), indépendante du degré de concentration de l'acide, tant du côté du zinc que du côté du platine.

En chauffant le côté du platine seul de 10 à 100 degrés, la force électromotrice, pour un fort dégagement d'hydrogène, augmente de 59 à 70; ce qui prouve que la polarisation du platine par l'hydrogène diminue. La polarisation du cuivre diminue encore davantage.

Quand on fait varier la résistance totale du circuit, de manière à déterminer sur le platine un dégagement d'hydrogène croissant depuis zéro, dans un acide privé d'air, la force électromotrice diminue depuis 67 jusqu'à 60, et *ne descend pas au-dessous de ce dernier chiffre quelle que soit l'intensité du dégagement*. Il y a donc, pour le platine, une polarisation *maxima*, correspondant à un dégagement bien marqué d'hydrogène.

En remplaçant, du côté du platine, la dissolution d'acide sulfurique par différentes dissolutions d'acides non réductibles, la force électromotrice est d'autant plus faible

que l'acide est moins énergique. C'est ce que MM. Marié-Davy et Troost ont déjà remarqué.

L'influence de l'état de la surface d'un métal sur la polarisation par l'hydrogène a été beaucoup exagérée. Le platine poli, rayé ou platiné, donne la même force normale 59 dans le couple de Smée; le cuivre poli, rayé, rugueux, donne également une même force 52 dans le couple de Wollaston, pourvu que le dégagement de l'hydrogène soit très-abondant.

Le couple mercure-zinc, dans l'eau acidulée, qui avant la fermeture du circuit possède une force 110, n'a plus qu'une force très-minime 1 ou 2, dès que le circuit est fermé et que l'hydrogène apparaît sur le mercure. Cette diminution énorme s'observe dans l'eau acidulée qui ne contient pas trace de sels alcalins.

La *polarisation d'un métal* est la force électromotrice d'un couple de deux lames de ce métal dont une seule fait fonction d'électrode; on peut l'obtenir directement et très-exactement par la méthode des circuits alternatifs (p. 328). On trouve ainsi que la polarisation *maxima* par l'hydrogène, c'est-à-dire celle qui correspond à un fort dégagement de gaz, est, quelles que soient la forme et la grandeur des lames :

Pour le platine...	95	Pour le cuivre...	42
Pour l'or.....	99	Pour le mercure..	109

M. E. Becquerel, qui, avant moi, est parvenu à mesurer la polarisation pour les courants faibles, a trouvé des résultats assez différents ; cela tient à ce que la polarisation des divers métaux varie avec le degré d'aération des liquides, ainsi qu'avec l'intensité du courant, et à ce que le pouvoir électromoteur de l'or et du platine non polarisés dépend de leur durée d'immersion. Les valeurs ci-dessus sont prises après une demi-minute d'immersion de ces métaux.

On a souvent dit, pour expliquer les différences d'action des métaux polarisés, que ceux-ci combinent leur effet

propre à celui du gaz qui les recouvre. S'il en était ainsi, les métaux les plus négatifs avant la polarisation seraient aussi les plus négatifs après la polarisation, ce qui n'est pas. Ces différences paraissent dues à des combinaisons instables, plus ou moins électro-positives et purement superficielles, de l'hydrogène avec les métaux.

POLARISATION PAR L'OXYGÈNE.

Le voltamètre choisi pour cette étude est un élément cloisonné formé *d'une lame de cuivre et d'une lame de platine dans le sulfate de cuivre concentré*. Le cuivre est dans tous les cas le pôle négatif; le courant est donné par une pile de 1 à 20 éléments de Bunsen. Le sulfate de cuivre est souvent renouvelé. J'ai examiné par la méthode des circuits alternatifs ce que devient la force électromotrice de cet électrolyte quand on fait varier la durée de l'électrolysation, la température, l'étendue et la forme du platine, l'intensité du dégagement de l'oxygène, le nombre des éléments de la pile décomposante; j'ai également cherché ce qu'elle devient quand on remplace le platine par de l'or ou du charbon, et le liquide qui le baigne par des dissolutions diverses. Voici un résumé des principaux résultats de cette étude.

La force électromotrice du voltamètre à sulfate de cuivre augmente avec le temps, mais d'autant moins que le dégagement de gaz est plus rapide; si le dégagement est très-abondant, la force finale, qui est 165, est atteinte en moins de 2 minutes.

La force du voltamètre diminue beaucoup quand la température s'élève; comme l'action électromotrice du cuivre y change à peine, il faut attribuer toute la diminution à la polarisation du platine par l'oxygène. Cette diminution (entre 10 et 80 degrés) est à peu près de 0,5 par degré centigrade.

Quand le dégagement de l'oxygène est très-abondant, la force électromotrice ne varie point avec les dimensions du

platine; on sait, par les expériences de M. E. Becquerel, que les variations sont grandes, au contraire, pour un dégagement faible

Le platine restant le même, la force croît avec le nombre des éléments de la pile décomposante, jusqu'à ce que le gaz dégagé soit de $\frac{1}{4}$ centimètre cube par minute et par centimètre carré; à partir de ce moment, elle reste sensiblement constante et égale à 165; je l'appelle alors *polarisation maxima*. Quand on emploie une pile de plus en plus forte, allant jusqu'à 20 éléments de Bunsen, la force électromotrice du voltamètre, au lieu de continuer à augmenter, diminue un peu; cela tient évidemment à l'échauffement du liquide (1).

La force électromotrice *maxima* du voltamètre reste la même, 165, quelle que soit la surface du platine employé comme électrode positif, qu'il soit poli, rayé ou platiné.

Cette force varie avec la nature du métal employé comme électrode positif; elle est

Avec le platine.....	165
Avec l'or	170
Avec le charbon de cornue.....	160

(L'or employé comme électrode positif se recouvre, à la longue, d'une couche d'oxyde orangé très-électro-négatif; c'est sans doute à cela qu'il doit d'avoir une polarisation supérieure au platine.)

En conservant le platine pour électrode positif et en remplaçant autour de lui le sulfate de cuivre par des acides et des dissolutions salines diverses, on n'amène que très-peu de variations dans la force *maxima*. On a par exemple :

---

(1) M. Wheatstone et M. Gaugain, ont, avant moi, observé l'existence d'une polarisation *maxima* dans un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine; mais je suis le premier qui ait démontré qu'un *maximum* de polarisation existe séparément pour l'hydrogène et pour l'oxygène, et qui l'ait mesuré.

VOLTAMÈTRES.		FORCE électromotrice *maxima*.
PÔLE —	PÔLE +	
Cuivre, dans sulfate de cuivre.	Platine, dans azotate de cuivre concentré.....	170
	Platine, dans azotate de cuivre étendu de 10 d'eau.	166
	Platine, dans sulfate de cuivre concentré.....	165
	Platine, dans sulfate de cuivre étendu de 10 d'eau.	158
	Platine, dans sulfate de zinc concentré.....	169
	Platine, dans sulfate de potasse concentré	165
	Platine, dans acide sulfurique + 10 d'eau.....	165
	Platine, dans acide azotique concentré.....	167
	Platine, dans acide azotique concentré + 5 d'eau..	168
	Platine, dans potasse au $\frac{1}{12}$.....	88

On voit que le voltamètre à potasse est le seul qui, lors du passage du courant, possède une force spéciale; cela se comprend, car c'est le seul aussi qui ait une constitution à part. Dans les autres, l'acide azotique ou l'acide sulfurique accompagne l'oxygène au pôle positif, de sorte que, pendant le courant, ils ne diffèrent réellement pas d'un voltamètre où le platine baigne dans un acide étendu.

La polarisation *maxima* du platine par l'oxygène, trouvée directement ou indirectement par la méthode des circuits alternatifs (p. 328), est

Dans l'acide sulfurique $\frac{1}{10}$.....	115
Dans l'acide nitrique $\frac{1}{5}$.....	103
Dans l'acide nitrique concentré.....	90
Dans la potasse $\frac{1}{12}$.....	106

Les différences qu'on remarque entre ces nombres proviennent sans doute, en partie, de ce que le platine naturel peut produire des forces différentes dans son contact avec divers liquides.

Décomposition de l'eau. — La force électromotrice *maxima* d'un voltamètre à eau acidulée par l'acide sulfu-

rique et à lames de platine peut se calculer d'après la loi des demi-éléments. On a (à la température de 10 degrés) :

— Platine polarisé au maximum par H dans $SO^3 \frac{1}{10}$	+ Cuivre, sulfate de cuivre.	— 44
+ Platine polarisé au maximum par O dans $SO^3 \frac{1}{10}$	— Cuivre, sulfate de cuivre.	+ 165
	Différence.....	209

Ce nombre 209 est à peu près celui qu'on trouve directement pour la force *maxima* d'un voltamètre à eau acidulée dont les électrodes sont séparés par une cloison poreuse. Cette force, comme l'a remarqué M. Gaugain, augmente un peu avec la durée de l'action ; au bout d'un jour, elle peut s'élever à 215 ; elle est *toujours* inférieure à ce chiffre s'il n'y a pas de diaphragme. Cette valeur a été déterminée par divers physiciens ; elle est 200 d'après M. Gaugain, 210 d'après Wheatstone, 217 d'après Lenz et Saweljev, 206 d'après Poggendorff (1).

POLARISATION PAR LE CHLORE.

On a émis les opinions les plus contradictoires sur cette question ; suivant M. E. Becquerel, la polarisation par le chlore serait nulle, et, suivant M. Beetz, considérable.

Pour étudier la polarisation par le chlore, j'ai soumis à l'action d'une pile de 5 éléments de Bunsen un élément formé d'une lame de *cuivre* dans du *bichlorure de cuivre* et d'une tige de *platine ou de charbon* dans l'*acide chlorhydrique concentré*, en prenant le platine ou le charbon pour électrode positif. La force électromotrice de ce voltamètre augmente considérablement avec l'intensité du courant et

(1) M. Crova (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII) n'a pas trouvé pour cet électrolyte une polarisation *maxima* déterminée, mais seulement une polarisation *limite*, variant avec la constitution du circuit et pouvant s'élever à plus de 300. L'erreur de ce physicien vient, en grande partie sans doute, de ce qu'il a pris des nombres trop petits pour la résistance du voltamètre et de ce que la force de ses éléments Daniell était au-dessous de 100.

avec la durée de l'action ; toutefois, l'augmentation s'arrête dès que l'acide est *saturé de chlore* et que le dégagement de chlore est tumultueux. La force électromotrice du voltamètre, arrivée à cette limite, est de 107 avec le charbon et 101 avec le platine. Si le courant cesse, la force n'est plus que 80 avec le charbon comme avec le platine. Cela prouve qu'il y a une véritable polarisation par le chlore gazeux, qui est, à son maximum, $107 - 80 = 27$ pour le charbon et $101 - 80 = 21$ pour le platine.

POLARISATION PAR LES LIQUIDES OU LES SOLIDES.

Si l'on appelle polarisation tout changement qui survient dans la force électromotrice d'un demi-élément, par suite des actions chimiques déterminées par le courant au contact du métal, on peut dire qu'il y a polarisation dans beaucoup de cas où il ne se dégage aucun gaz. Voici la force électromotrice de quelques couples formés de deux lames métalliques de même nature A et B, plongeant dans le même liquide, mais dont l'une A fait fonction d'électrode positif ou négatif d'une forte pile, tandis que l'autre B est parfaitement indépendante ; cette force, qui est la polarisation de A, a été mesurée par la méthode des circuits alternatifs (p. 328).

— Cuivre A servant d'électrode négatif dans le sulfate de cuivre concentré..... + Cuivre B indépendant (non polarisé).....	2,5
— Cuivre A servant d'électrode négatif dans le sulfate de cuivre étendu..... + Cuivre B indépendant (non polarisé).....	5
— Zinc A servant d'électrode négatif dans l'azotate de zinc concentré..... + Zinc B indépendant (non polarisé).....	28
— Platine A servant d'électrode négatif dans l'acide azotique concentré..... + Platine B indépendant (non polarisé).....	10

— Platine A servant d'électrode négatif dans acide azotique + 5 volumes d'eau. . . . . . + Platine B indépendant (non polarisé).	30

Dans aucun de ces couples il n'y a de dégagement de gaz; la polarisation de l'électrode négatif A est vraisemblablement déterminée partout par une altération du liquide autour de lui.

M. E. Becquerel a donné des exemples de polarisation d'électrodes positifs produite par les peroxydes de manganèse et de plomb. J'ai trouvé que le peroxyde d'argent détermine une polarisation encore plus forte que l'oxyde de plomb. On a

+ Platine A couvert de AgO^2 dans le nitrate d'argent concentré. . . . . . — Platine B net (non polarisé).	80

(Le platine A a été recouvert de cristaux noirs, ramifiés, de peroxyde d'argent par un procédé galvanique bien connu, cinq minutes avant l'expérience.)

Il est curieux de remarquer que la loi établie précédemment pour les liquides s'applique aux peroxydes solides; *les plus négatifs sont ceux dont les métaux ont le moins d'affinité pour l'oxygène.* En effet :

	Force électrom.
+ Platine A couvert de MnO^2. . . . . . — Platine B net (dans MnO,SO^3).	12
+ Platine A couvert de PbO^2. . . . . . — Platine B net (dans PbO,AzO^5)	70
+ Platine A couvert de AgO^2. . . . . . — Platine B net (dans AgO,AzO^5).	80

Cette dernière polarisation diffère assez peu de 90, polarisation maxima du platine par l'oxygène dans l'acide azotique concentré, pour suggérer l'idée que celle-ci pourrait bien être due à la formation d'un peroxyde de platine. M. Planté a même été conduit, par d'autres considérations,

à penser que la polarisation des métaux devait toujours être attribuée à certains composés solides, formés en très-petite quantité sous l'action du courant; mais le fait que le charbon se polarise par l'hydrogène, par l'oxygène et par le chlore, tout aussi bien que le platine, empêche d'admettre cette manière de voir, dans ce qu'elle a d'absolu.

En résumé, la polarisation peut être déterminée par la production aux électrodes d'un corps nouveau quelconque, solide, liquide ou gazeux; et il est probable que, dans bien des cas de polarisation attribuée au gaz seuls, des liquides ou des solides participent au phénomène. La cause de la polarisation par les gaz paraît être dans la conductibilité qu'ils possèdent, sous une faible épaisseur, au moment où ils s'isolent sur les lames; ils y adhèrent pendant quelques instants, et font à leur tour fonction d'électrodes.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE URIQUE PAR LE BROME, ET ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ALLOXANE;

PAR M. E. HARDY.

L'acide urique, traité par le brome, ne donne aucun produit de substitution, même en opérant sous pression. Soumis à une température de 180 degrés, dans des tubes scellés, il se détruit en partie et dégage une quantité considérable d'acide bromhydrique.

En présence de l'eau, les substances réagissantes disparaissent sans résidu ni développement de gaz. Il suffit de verser un excès de brome sur un mélange d'acide urique et d'eau, pour obtenir en peu d'instants une solution limpide, colorée en jaune par le brome en excès. La température du mélange s'élève; si elle est maintenue dans des limites convenables, l'eau se décompose; l'hydrogène se

porte sur le brome avec lequel il forme de l'acide bromhydrique, et l'oxygène fait subir à l'acide des phénomènes d'oxydation très-simples qui le dédoublent seulement en alloxane et en urée.

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2Br + 4HO = \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + 2HBr.$$

Par une évaporation ménagée on obtient des cristaux d'alloxane, rougissants à l'air, et combinés avec 2 ou 8 équivalents d'eau, suivant qu'ils ont été produits par le refroidissement ou l'évaporation spontanée.

Analyse.

$0^{gr},340$ de matière ont donné 0,374 d'acide carbonique et 0,115 d'eau.

$0^{gr},321$ de matière ont donné 52 centimètres cubes d'azote à 19 degrés et à $0^{m},750$ de pression.

$0^{gr},325$ de matière ont donné 51 centimètres cubes d'azote à 19 degrés et à $0^{m},745$ de pression.

En centièmes :

	Trouvé.			Théorie.	
	I.	II.	III.		
Carbone.....	29,9	»	»	C^8...	30,0
Hydrogène...	3,7	»	»	H^4...	2,5
Azote.....	»	18,4	18,0	Az^2..	17,5
Oxygène.....	»	»	»	O^{10}...	50,0

Les eaux mères contiennent de l'urée que l'acide nitrique précipite en cristaux de nitrate d'urée.

Des phénomènes plus complexes d'oxydation se manifestent, si la température s'élève pendant la réaction. En évaporant, l'alloxane se sépare d'abord, puis une poudre cristalline se dépose. Cette poudre est un mélange de bromure d'ammonium et de deux corps qui se différencient par leur solubilité dans l'éther. Purifiés par des cristallisations suffisantes, l'un, insoluble dans l'éther, reproduit les réac-

tions caractéristiques et les chiffres qui correspondent à la composition centésimale de l'acide parabanique; l'autre, soluble dans l'éther, ceux de l'acide oxalique.

ACIDE PARABANIQUE.

Analyse.

$0^{gr},289$ de matière ont donné 0,335 d'acide carbonique et 0,078 d'eau.

$0^{gr},285$ de matière ont donné 58 centimètres cubes de gaz à 9 degrés et à $0^{m},755$ de pression.

$0^{gr},327$ de matière ont donné 69 centimètres cubes de gaz à 12 degrés et à $0^{m},745$ de pression.

En centièmes :

	Trouvé.			Théorie.	
	I.	II.	III.		
Carbone.....	31,6	»	»	C^6...	31,5
Hydrogène...	2,9	»	»	H^2...	1,7
Azote.....	»	24,5	25,1	Az^2...	24,6
Oxygène.....	»	»	»	O^6...	42,2

ACIDE OXALIQUE.

Sa présence fut déterminée par l'analyse de l'acide libre et celle de l'oxalate d'argent.

L'acide urique traité dans des conditions semblables par l'iode se transforme également en alloxane et en urée ; mais la réaction n'a pas lieu à la température ordinaire, elle nécessite une légère élévation de chaleur; aussi dépasse-t-on facilement la limite convenable, et l'on n'obtient alors qu'un mélange de produits plus complexes.

Le chlore se comporte de même; on obtient seulement de l'alloxane et de l'urée sous la seule condition d'empêcher le liquide de s'échauffer.

L'action des corps haloïdes sur l'acide urique en suspension dans l'eau peut donc être assimilée à celle que produit l'acide nitrique dans le procédé habituellement em-

ployé pour la préparation de l'alloxane, et n'être regardée que comme un simple phénomène d'oxydation, conduisant en définitive à des résultats complétement semblables.

L'alloxane chauffé à 150 degrés dans un courant d'air sec perd 2 équivalents d'eau, et devient alloxane anhydre $C^8H^2Az^2O^8$. En présence des bases, il se combine à 2 équivalents d'eau, et forme l'acide alloxanique. Ce dernier acide est bibasique, et donne naissance à une série de sels bien déterminés; ceux qui ont été décrits sont blancs et incolores.

Vient-on au contraire à porter l'alloxane à une température de 260 degrés, point auquel il commence à se ramollir pour entrer en fusion, il ne perd également que 2 équivalents d'eau, et présente la composition de l'alloxane anhydre; mais il possède ce caractère particulier de donner des dissolutions colorées.

L'alloxane ainsi modifié est une poudre rouge-brique, soluble sans résidu dans l'eau, à laquelle il communique une teinte rouge assez intense. Abandonné à lui-même à l'air libre, mieux encore en dissolution, il reprend l'eau qu'il avait perdue, et ne tarde pas à se décolorer.

Analyse.

$0^{gr},392$ de matière ont donné 0,476 d'acide carbonique et 0,070 d'eau.

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.	
Carbone.....	33,2	C^8.....	33,8
Hydrogène.....	1,9	H^2.....	1,4
Azote.....	»	Az^2.....	19,7
Oxygène.....	»	O^8.....	45,1

Traité par les bases, l'alloxane modifié fixe 2 équivalents d'eau, et forme un acide d'une composition identique à celle de l'acide alloxanique, mais qui en diffère par la

propriété de fournir des sels colorés, dont quelques-uns sont remarquables par l'intensité de leur teinte et la richesse de leur nuance. Pour rappeler son isomérie avec l'acide alloxanique, nous le nommerons acide isoalloxanique.

L'acide isoalloxanique n'a pu être obtenu libre ; il s'est toujours transformé en composés incolores dans les essais tentés pour l'isoler.

ISOALLOXANATE D'AMMONIAQUE.

L'alloxane modifié immédiatement au sortir de l'étuve est projeté dans de l'ammoniaque froide et concentrée. Il produit une dissolution d'un rouge bleuâtre intense; par le refroidissement, le tout se prend en masse. Le précipité recueilli sur un filtre et desséché est une poudre rouge. Lorsque la dissolution ammoniacale est étendue, il suffit d'ajouter de l'alcool pour obtenir le même précipité rouge.

L'isoalloxanate d'ammoniaque est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'eau à laquelle il communique une teinte foncée. Une très-petite quantité de matière suffit pour colorer un volume d'eau considérable. Une légère quantité d'ammoniaque facilite la dissolution. Cette substance ne s'altère pas à l'air libre, mais, chauffée avec de l'eau, elle ne tarde pas à devenir incolore.

Analyse.

I. $0^{gr},321$ de matière ont donné 0,300 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.

II. $0^{gr},214$ de matière ont donné 0,190 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},227$ de matière ont donné 0,203 d'acide carbonique, 0,105 d'eau.

IV. $0^{gr},303$ de matière ont donné 0,277 d'acide carbonique, 0,137 d'eau.

V. $0^{gr},275$ de matière ont donné 66 centimètres cubes à 7 degrés et à $0^{m},755$ de pression.

VI. $0^{gr},234$ de matière ont donné 58 centimètres cubes à 13 degrés et à $0^{m},748$ de pression.

En centièmes :

	Trouvé.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie.
Carbone....	24,7	24,2	24,3	24,9	»	»	C^8... 24,7
Hydrogène..	4,5	»	5,1	5,0	»	»	H^{10}.. 5,1
Azote.....	»	»	»	»	29,1	28,8	Az^4.. 28,8
Oxygène...	»	»	»	»	»	»	O^{10}.. 41,4

Ces chiffres conduisent à la formule

$$C^8H^2(NH^4)^2Az^2O^{10}.$$

ISOALLOXANATE DE POTASSE.

Une dissolution de potasse avec l'alloxane modifié prend une teinte indigo très-foncée, que l'eau en excès fait passer au violet. On précipite le sel bleu par l'alcool, l'eau le dissout facilement.

ISOALLOXANATE ACIDE D'ARGENT.

L'alloxane modifié, dissous dans l'eau froide, précipite immédiatement par le nitrate d'argent une poudre rouge. La liqueur surnageante reste fortement colorée, et en ajoutant de l'alcool, laisse déposer la plus grande partie du sel resté en dissolution. L'isoalloxanate d'argent est une poudre d'un beau rouge foncé, soluble dans l'eau en excès, peu soluble dans l'alcool.

Analyse.

I. $0^{gr},240$ de matière ont donné 0,151 d'acide carbonique et 0,47 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de matière ont donné 30 centimètres cubes à 9 degrés et à $0^{m},750$ de pression.

III. $0^{gr},116$ de matière ont donné 0,047 d'argent.

En centièmes :

Carbone.....	17,1	»	»	C^8...	18,0
Hydrogène....	2,1	»	»	H^3...	1,6
Azote.....	»	11,8	»	Az^2..	10,6
Argent.....	»	»	40,5	Ag...	40,4
Oxygène.....	»	»	»	O^{10}...	30,0

Ces chiffres correspondent à la formule

$$C^8 H^3 Ag Az^2 O^{10}.$$

On obtient avec une grande facilité à l'aide de l'isoalloxanate d'ammoniaque des sels doubles d'ammoniaque et de diverses autres bases. Ces sels sont tous colorés.

ISOALLOXANATE D'AMMONIAQUE ET D'ARGENT.

Ce sel se prépare en précipitant par le nitrate d'argent une solution ammoniacale d'isoalloxanate d'ammoniaque. En ajoutant de l'alcool, on complète la précipitation. Ce sel est bleu, peu soluble dans l'alcool.

Analyse.

$0^{gr},205$ de matière ont donné 0,132 d'acide carbonique.

$0^{gr},337$ de matière ont donné 42 centimètres cubes à 12 degrés et à $0^{m},750$ de pression.

$0^{gr},219$ de matière ont donné 0,082 d'argent.

En centièmes :

Carbone.....	17,5	»	»	C^8...	16,9
Hydrogène....	»	»	»	H^6...	2,1
Azote.	»	14,3	»	Az^3...	14,8
Argent.....	»	»	37,9	Ag...	38,0
Oxygène.	»	»	»	O^6...	27,8

On en déduit la formule

$$C^8 H^2 (Az H^4) Ag Az^2 O^{10}.$$

ISOALLOXANATE D'AMMONIAQUE ET DE BARYTE.

Poudre violette qui s'obtient en ajoutant du nitrate de baryte au sel d'ammoniaque.

Isoalloxanate d'ammoniaque et de chaux. Poudre rouge clair.

Isoalloxanate d'ammoniaque et de strontiane. Précipité rouge.

Les isoalloxanates de potasse et de soude donnent égale-

ment avec les sels métalliques des précipités colorés qui représentent des sels doubles d'alcali et de métal.

Les analyses qui précèdent et la préparation de sels dérivés d'une composition bien définie mettent hors de doute l'existence d'un acide isoalloxanique isomère de l'acide alloxanique. En sorte que l'on peut établir les deux séries parallèles suivantes :

$C^8H^2N^2O^8$	$C^8H^2N^2O^8$
Alloxane.	Alloxane modifié.
$C^8H^4N^2O^{10}$	$C^8H^4N^2O^{10}$
Acide alloxanique.	Acide isoalloxanique.
$C^8H^2(AzH^4)^2Az^2O^{10}$	$C^8H^2(AzH^4)^2Az^2O^{10}$
Alloxanate d'ammoniaque. *Sel incolore.*	Isoalloxanate d'ammoniaque. *Rouge.*
$C^8H^2K^2Az^2O^{10}$	$C^8H^2K^2Az^2O^{10}$
Alloxanate de potasse. *Incolore.*	Isoalloxanate de potasse. *Bleu-violet.*
$C^8H^2Ag^2Az^2O^{10}$	$C^8H^3AgAz^2O^{10}$
Alloxanate d'argent. *Blanc.*	Isoalloxanate d'argent, acide. *Rouge.*
	$C^8H^2(AzH^4)AgAz^2O^{10}$
	Isoalloxanate d'ammoniaque d'argent. *Bleu.*

Nous ajouterons que l'étude de ces divers composés fournit la véritable interprétation de la réaction qui distingue l'acide urique. On sait qu'en évaporant à sec cet acide avec de l'acide nitrique, on obtient par dessiccation une coloration rouge, qui augmente sous l'influence de quelques gouttes d'ammoniaque, et forme la teinte caractéristique de l'acide urique. On a toujours considéré cette teinte comme résultat d'une formation de murexide. Les recherches précédentes prouvent que cette coloration est due d'abord et principalement à l'alloxane anhydre modifié rouge, puis, après l'addition d'ammoniaque, à l'isoalloxanate d'ammoniaque.

SUR LES COMBINAISONS HEXYLIQUES;

PAR MM. ERLENMEYER ET WANKLYN (1).

Extrait par M. AD. WURTZ.

Nous avons communiqué, il y a quelque temps (2), les résultats d'un travail de MM. Wanklyn et Erlenmeyer sur les produits d'oxydation de l'alcool hexylique β formé par l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau sur l'iodure d'hexyle (iodhydrate d'hexylène) provenant de la réduction de la mannite.

Parmi les produits d'oxydation de cet alcool, les auteurs ont signalé l'aldéhyde hexylique β $C^6H^{12}O$ et l'acide butyrique. Ils complètent, dans la présente Note, les indications qu'ils ont d'abord données.

L'aldéhyde hexylique obtenu par l'oxydation de l'hydrate d'amylène β, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, bout à 127 degrés, sous la pression de $0^m,761,2$. Il se dissout dans environ 100 volumes d'eau.

Sa densité à 0° est $= 0,8298$
50° est $= 0,7846$

Son coefficient de dilatation pour 50 degrés est donc $= 0,0576$.

Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il n'a point fixé d'hydrogène.

On a chauffé $38^{cc},5$ d'aldéhyde hexylique avec un mélange de bichromate de potasse (75 grammes), d'acide sulfurique (48 centimètres cubes) et d'eau (96 centimètres cubes) : une réaction très-vive s'est accomplie; il s'est dégagé de l'acide carbonique, et il a passé à la distillation un liquide aqueux et un liquide oléagineux. On a agité ce mélange avec une solution étendue de potasse caustique,

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, VI, p. 564.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 254.

on a décanté le liquide oléagineux et on l'a soumis de nouveau à l'action du mélange oxydant. La potasse s'est unie à des acides volatils qu'on en a séparés par distillation avec de l'acide sulfurique. Les acides volatils ayant été isolés et convenablement purifiés, ont passé à la distillation entre 120 et 160 degrés. On les a fractionnés en 3 portions, passant entre

120° et 132°
132° et 150°
150° et 160°.

En combinant la première et la dernière portion avec la baryte, et en analysant les sels de baryte obtenus, on a prouvé que la première portion renfermait principalement de l'acide acétique, la troisième de l'acide butyrique. Les produits essentiels de l'oxydation de l'aldéhyde hexylique sont donc l'acide carbonique, l'acide acétique et l'acide butyrique.

On n'a pas réussi à signaler parmi ces produits d'oxydation l'acide caproïque. Au reste, la proportion d'acide acétique et d'acide butyrique varie suivant les proportions et la concentration du mélange oxydant. L'acide chromique étendu paraît donner plus d'acide acétique que l'acide concentré.

Il résulte de ces expériences que l'aldéhyde hexylique dérivé de l'iodure d'hexyle de la mannite est oxydé par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse d'une autre façon que les aldéhydes ordinaires. On peut en tirer cette conclusion, que le corps en question n'est pas une aldéhyde simple, mais un corps analogue aux acétones.

Si, d'après M. Kolbe, on représente l'aldéhyde hexylique proprement dite par la formule

$$\begin{matrix} H \\ \cancel{CO} \\ C^5H^{11}, \end{matrix}$$

on pourrait représenter le corps résultant de l'oxydation de

l'alcool hexylique β (hydrate d'hexylène) par l'une ou l'autre des formules suivantes :

$$\begin{array}{c} \text{Ꞓ}^2\text{H}^5 \\ \text{ꞒO} \\ \text{Ꞓ}^3\text{H}^7 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} \text{ꞒH}^3 \\ \text{ꞒO} \\ \text{Ꞓ}^4\text{H}^9 \end{array}$$

Éthyl-butyryle. Méthyl-valéryle.

En terminant, les auteurs annoncent qu'ayant traité leur alcool hexylique par le gaz chlorhydrique sec, ils ont obtenu un chlorure $\text{Ꞓ}^6\text{H}^{13}\text{Cl}$, bouillant à environ 120 degrés.

Par l'action de la potasse alcoolique sur ce chlorure, il se forme une quantité notable d'hexylène.

PRODUITS ACCESSOIRES DE L'ACTION DU BROME SUR L'ACIDE SUCCINIQUE;

PAR M. A. KEKULÉ (1).

Extrait par M. AD. WURTZ.

Lorsqu'on traite l'acide succinique par le brome dans le but d'obtenir l'acide dibromosuccinique (2), il se forme une quantité notable de produits accessoires, parmi lesquels l'auteur signale trois acides nouveaux. L'un d'eux possède la composition de l'acide maléique bibromé; les deux autres sont isomériques avec les deux acides que M. Kekulé a décrits antérieurement sous le nom d'*acide monobromaléique* et d'*acide isobromomaléique*. Il les nomme provisoirement *acide métabromomaléique* et *acide parabromomaléique*.

Ces trois acides sont plus solubles dans l'eau que l'acide dibromosuccinique. On les obtient en évaporant l'eau avec laquelle on a lavé le produit brut de l'action du brome sur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 1 (nouvelle série, t. LIV); avril 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 120.

l'acide succinique, et dans laquelle l'acide dibromosuccinique est demeuré insoluble. On les sépare par cristallisation fractionnée les uns des autres. Pendant l'évaporation des dernières eaux mères, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se volatilise de l'acide dibromomaléique. Pour obtenir ce dernier acide, il est donc nécessaire de concentrer dans une cornue. Le liquide acide qui passe fournit des cristaux d'acide dibromomaléique, lorsqu'on le laisse s'évaporer spontanément sous une cloche renfermant des fragments de chaux caustique et de l'acide sulfurique.

Il constitue des aiguilles blanches un peu flexibles, groupées en mamelons. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 112 degrés, et distille à une plus forte chaleur sans décomposition apparente. Il renferme $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^4$. Le dibromomaléate d'argent

$$\text{C}^4\text{Ag}^2\text{Br}^2\text{O}^4$$

s'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité blanc cristallin. Il détone par la chaleur et même par le choc avec une violence comparable à celle du fulminate d'argent. Cette propriété s'explique par cette circonstance que le sel renferme les éléments du bromure d'argent, plus de l'oxyde de carbone,

$$\text{C}^4\text{Ag}^2\text{Br}^2\text{O}^4 = 2\,\text{AgBr} + 4\,\text{CO}.$$

L'*acide métabromomaléique* se présente sous forme de gros cristaux incolores, transparents, appartenant au système rhombique. Il fond de 126 à 127 degrés, et se volatilise lentement déjà à 100 degrés. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il renferme $\text{C}^4\text{H}^3\text{Br}\text{O}^4$. L'auteur a préparé et analysé le sel d'argent $\text{C}^4\text{HAg}^2\text{Br}\text{O}^4$ et de plomb $\text{C}^4\text{HPb}^2\text{Br}\text{O}^4$. Ce sont des précipités blancs qu'on obtient par double décomposition.

L'*acide parabromomaléique* forme de gros cristaux légèrement colorés en jaune et paraissant appartenir au sys-

tème du prisme dissymétrique. Il fond à 172 degrés et est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il renferme $C^4H^3BrO^4$. Il est par conséquent isomérique avec le précédent. On remarque la même isomérie entre les sels d'argent et de plomb. Le parabromomaléate de plomb se distingue du sel correspondant de l'acide métabromomaléique, par sa solubilité dans un excès d'acide.

Il résulte des recherches de M. Kekulé qu'il existe quatre acides isomériques qui possèdent la composition $C^4H^3BrO^4$, savoir : les deux acides qui viennent d'être décrits, et les acides monobromomaléique et isobromomaléique décrits antérieurement (1). Trois de ces acides forment des sels d'argent stables; le quatrième, l'acide isobromomaléique, forme avec l'argent une combinaison qui se décompose facilement en bromure d'argent.

L'acide monobromomaléique se forme avec l'acide dibromosuccinique par l'élimination de HBr :

$$C^4H^4Br^2O^4 - HBr = C^4H^3BrO^4.$$

L'acide isobromomaléique prend naissance de la même manière avec l'acide isodibromosuccinique correspondant à l'acide maléique.

Les modifications de l'acide bromomaléique décrites dans ce Mémoire se forment probablement avec l'acide monobromomalique par l'élimination de l'eau :

$$\underbrace{C^4H^5BrO^5}_{\text{Acide monobromalique.}} = H^2O + C^4H^3BrO^4.$$

Et l'acide monobromomaliques e forme probablement par l'action de l'eau sur l'acide dibromosuccinique :

$$\underbrace{C^4H^4Br^2O^4}_{\text{Acide dibromosuccinique.}} + H^2O = \underbrace{C^4H^5BrO^5}_{\text{Acide monobromalique.}} + HBr.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 486.

RECHERCHES SUR L'ÉRYTHRITE ET SES DÉRIVÉS;

PAR M. VICTOR DE LUYNES.

INTRODUCTION.

Parmi les corps nombreux que nous offre la Chimie organique, il en est peu qui aient été l'objet de recherches aussi multipliées et aussi importantes que l'alcool provenant de la fermentation du jus de raisin ou des autres liqueurs sucrées analogues. Ces travaux ont établi l'existence d'une suite de composés très-remarquables, dérivant de l'alcool d'après des lois très-simples et dont l'ensemble constitue une des séries les plus intéressantes et les plus complètes de la Chimie.

En 1834, MM. Dumas et Peligot, étudiant les propriétés de l'esprit de bois, liquide qui accompagne les produits de la distillation du bois, constatèrent qu'on peut dériver de ce corps un grand nombre d'autres produits liés entre eux par les mêmes relations que celles qui unissent les termes de la série de l'alcool ordinaire. Il fut démontré dès lors que l'alcool n'était pas un corps unique dans son genre; ce qui conduisit à admettre l'existence d'autres produits jouissant, comme l'esprit de bois, de propriétés analogues à celles de l'alcool. Ce qui venait à l'appui de cette manière de voir, c'est qu'on connaissait certains composés analogues à l'acide acétique, à l'acide formique, par exemple, et qui devaient évidemment se rattacher à des alcools inconnus, comme l'acide acétique se rattache à l'alcool, l'acide formique à l'esprit de bois.

Le nom d'*alcool* devint alors un terme générique; les alcools devaient servir de point de départ à des séries nombreuses de produits, liés entre eux par les mêmes lois, jouissant de propriétés analogues et pouvant se classer à la suite de l'alcool générateur les uns parallèlement aux autres.

Des découvertes brillantes vinrent bientôt augmenter le nombre des alcools connus, et, grâce aux travaux de MM. Cahours, Balard, Bouis, Wurtz, Chancel, Faget, etc., on apprit à connaître successivement les alcools amylique, caproïque, butylique, propylique, hexylique, etc.

Parmi les différents composés auxquels donnent naissance les alcools, il en est qu'on désigne sous le nom d'*éthers* simples ou composés, et qui résultent de l'action des hydracides ou des acides oxygénés sur les alcools. La production des éthers a toujours lieu avec élimination d'une certaine quantité d'eau ; et tous les éthers possèdent cette propriété commune que, traités par un alcali hydraté, ils reproduisent l'alcool et l'acide générateurs, avec fixation d'une quantité d'eau égale à celle éliminée pendant leur préparation.

Certains composés naturels présentent la constitution des éthers ; ainsi l'essence de Wintergreen, fournie par le *Gaultheria procumbens*, n'est autre chose que de l'éther méthylsalicylique, comme cela résulte des belles recherches de M. Cahours, qui a reconstitué de toutes pièces cette essence naturelle par l'action directe de l'esprit de bois sur l'acide salicylique.

On comprend d'après cela l'importance que présente l'étude des éthers composés au point de vue de la reproduction de certains principes naturels.

Mais on devait reconnaître plus tard que le rôle des éthers composés dans la nature était plus étendu qu'on ne l'avait d'abord soupçonné.

Dans ses mémorables recherches sur les corps gras, M. Chevreul a démontré d'une manière incontestable l'analogie qui existe entre leur constitution et celle des éthers composés, en établissant que, pendant la saponification, il y a fixation des éléments de l'eau, de telle sorte que la somme des poids de la glycérine et de l'acide obtenus est plus grande que le poids du corps gras lui-même.

M. Berthelot, en traitant le problème inverse de celui que s'était posé M. Chevreul, c'est-à-dire en faisant la synthèse des corps gras naturels, a découvert que la glycérine était susceptible de se combiner en trois proportions différentes avec les acides gras, et même avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux ; que ces combinaisons se réalisaient dans les mêmes circonstances que celles où se forment les éthers composés ; que leur formation était accompagnée des mêmes phénomènes, notamment de l'élimination d'un nombre d'équivalents d'eau proportionnel au nombre d'équivalents d'acide unis à la glycérine ; et qu'enfin chaque composé ainsi obtenu se dédoublait, sous l'influence des bases, en acide et en glycérine avec fixation d'une quantité d'eau égale à celle qui s'était dégagée pendant la combinaison. M. Berthelot a conclu de ses recherches que la glycérine joue le rôle d'un alcool présentant, vis-à-vis de l'alcool ordinaire, la même relation que l'acide phosphorique offre vis-à-vis de l'acide azotique, c'est-à-dire susceptible d'engendrer des combinaisons triples là où l'alcool ordinaire ne donne que des combinaisons simples ; ce qu'on exprime en disant que l'alcool ordinaire est un alcool monoatomique, tandis que la glycérine est un alcool triatomique.

De ce qu'il existe des alcools monoatomiques et triatomiques, M. Wurtz a conclu qu'il devait exister des composés intermédiaires, c'est-à-dire des alcools diatomiques ; et c'est ainsi qu'il a été conduit à la découverte du glycol, dont le nom rappelle un composé intermédiaire situé entre la glycérine et l'alcool. La méthode générale qu'il a employée lui a permis d'obtenir, en outre, les glycols des séries propylique, butylique et amylique.

Les travaux que je viens de citer établissent qu'à un alcool monoatomique peut correspondre un alcool diatomique, triatomique, etc., et qu'il existe entre ces alcools d'atomicités différentes des réactions communes caractéristiques de la série alcoolique à laquelle ils appartiennent.

L'atomicité d'un alcool peut être déterminée en cherchant par l'expérience quel est le nombre maximum d'éthers qu'il peut former avec un même acide, ou bien le nombre maximum d'équivalents d'acide qu'il peut fixer pour former un éther. Mais on peut déduire immédiatement l'atomicité d'un alcool de sa formule, lorsque celle-ci est établie d'une manière certaine, en s'appuyant sur la théorie de M. Wurtz.

En effet, si l'on compare la formule de l'alcool $C^4H^6O^2$ à celle de l'éther chlorhydrique C^5H^4Cl, on voit que l'alcool, en se transformant en éther, dégage 1 équivalent d'eau et fixe 1 équivalent de chlore à la place de 1 équivalent d'oxygène; en d'autres termes, l'alcool diffère de l'éther chlorhydrique en ce que le groupe HO^2 est remplacé par 1 équivalent de chlore.

Si nous considérons le glycol $C^4H^6O^4$, nous observerons la même relation entre sa formule et celle du glycol monochlorhydrique $C^4H^5ClO^2$ et celle du glycol dichlorhydrique $C^4H^4Cl^2$. La seule différence, c'est que le glycol étant un alcool diatomique, nous pouvons effectuer deux fois la substitution de Cl au groupe HO^2.

De même la glycérine $C^6H^8O^6$ permettra d'opérer trois fois cet échange, ce qui donnera successivement la monochlorhydrine..... $C^6H^7ClO^4$,
la dichlorhydrine..... $C^6H^6Cl^2O^2$
et la trichlorhydrine..... ..... $C^6H^5Cl^3$.

En général, la formule d'un alcool polyatomique étant connue, on pourra, au moyen des considérations précédentes, connaître immédiatement le nombre d'éthers qu'elle est susceptible de donner, et, par suite, en déduire son atomicité (1).

---

(1) Dans la théorie dualistique les alcools sont considérés comme des hydrates d'oxydes de radicaux.

Exemple :

L'esprit de bois est de l'hydrate d'oxyde de méthyle. $C^2H^3O.HO$.
L'alcool ordinaire est de l'hydrate d'oxyde d'éthyle.. $C^4H^5O.HO$, etc.

Or, MM. Berthelot et de Luca ont fait connaître une méthode nouvelle permettant d'établir le nombre d'équiva-

---

Dans la notation typique, les alcools dérivent du type eau

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par une molécule d'éthyle, de méthyle, etc.

Exemple :

Type.	Esprit de bois.	Alcool ordinaire.
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$	$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$	$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$

Dans la théorie dualistique le glycol est représenté comme l'hydrate d'oxyde d'éthylène..... $C^4H^4O^2.\ 2HO$.

Le propylglycol est un hydrate d'oxyde de propylène. $C^6H^6O^2.\ 2HO$, etc.

Dans la notation typique les glycols dérivent du type eau deux fois condensée par la substitution du radical éthylène, propylène, à 2 atomes d'hydrogène.

Exemple :

Type.	Glycol.	Propylglycol.
$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$	$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$	$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2.$

De même pour les alcools triatomiques et supérieurs. Ainsi, pour les dualistes, la glycérine est le trihydrate..... $C^6H^5O^3.\ 3HO$ et dans la théorie typique elle dérive du type eau tricondensée

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3$$

par la substitution du radical

$$\text{Ꞓ}^3H^5$$

à la place de H^3,

$$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3.$$

L'hydrogène de l'eau typique qui n'a pas été remplacé par un radical est l'hydrogène typique. Selon M. Wurtz, le radical alcoolique se substitue dans l'eau à un atome d'hydrogène de chaque molécule d'eau, et il se forme

lents de carbone contenus dans la formule d'un alcool polyatomique, et, par suite, l'équivalent de cet alcool. En effet, en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, ils ont constaté que l'action de l'acide iodhydrique naissant était surtout une action réductrice; de telle sorte que l'alcool était réduit à un composé ioduré d'un hydrogène carboné renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que la matière primitive.

M. Lautemann a fait voir que, comme corps réducteur, on pouvait remplacer l'iodure de phosphore par l'acide iodhydrique, dont l'emploi a permis à MM. Wanklyn et Erlenmeyer de transformer la mannite en iodure d'hexhyle et de fixer son équivalent et son atomicité.

Le nombre des alcools monoatomiques connus est assez considérable, tandis que celui des alcools polyatomiques est beaucoup plus restreint.

On connaît aujourd'hui :

1° Quatre alcools diatomiques découverts par M. Wurtz et qui sont : le glycol, le propylglycol, le butylglycol et l'amylglycol.

2° Un alcool triatomique, la glycérine. La fonction triatomique de cette substance a été découverte par M. Ber-

---

ainsi un ou plusieurs résidus

$$H\Theta,$$

qui se trouvent soudés entre eux par le radical lui-même.

L'hydrogène typique ou les résidus typiques

$$H\Theta$$

peuvent être remplacés par substitution par des radicaux simples ou composés. Le nombre d'atomes d'hydrogène typique indique l'atomicité de l'alcool; comme ce nombre est égal à celui des atomes

$$\Theta$$

d'oxygène, il en résulte que l'atomicité d'un alcool est connue lorsque sa formule est elle-même établie.

thelot, qui a fait connaître ainsi le premier alcool polyatomique.

3° Un alcool hexatomique, la mannite. Le rôle polyatomique de cette substance et ses fonctions alcooliques ont été découverts par M. Berthelot. Ce sont MM. Wanklyn et Erlenmeyer qui ont déterminé son équivalent et ses relations avec la série hexylique.

M. Berthelot a signalé, parmi les matières sucrées, diverses substances dont il a démontré les fonctions comme alcools polyatomiques en préparant quelques-uns de leurs éthers (1). Parmi ces substances, il en est une, l'érythrite, dont l'atomicité n'a pas été déterminée d'une manière certaine : je me propose de démontrer dans ce travail que l'érythrite est un alcool tétratomique et qu'elle appartient à la série butylique. Je décrirai en même temps quelques propriétés nouvelles que j'ai constatées sur l'érythrite. Cette étude, en me permettant d'établir d'une manière précise les liens qui unissent l'érythrite à la série du butylène, m'a conduit à observer des cas nouveaux d'isomérie analogues à ceux qui avaient été constatés sur d'autres séries alcooliques par M. Wurtz ; j'ai pu également, à l'aide de ces réactions, obtenir le butylène à l'état de pureté, et l'étudier d'une manière plus complète qu'on ne l'avait fait jusqu'ici.

Mais avant d'exposer mes recherches, je dois d'abord faire connaître tous les travaux publiés sur l'érythrite jusqu'au moment où j'ai commencé à l'étudier.

HISTORIQUE.

L'érythrite, désignée successivement sous les noms de pseudoorcine, érythroglucine, érythromannite, phycite, a été découverte en 1849 par le Dr Stenhouse (2) qui a décrit en même temps quelques-unes de ses propriétés.

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 432.

(2) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1848, p. 76.

En 1852 (1) M. Lamy, étudiant les matières contenues dans le *Protococcus vulgaris*, y signala une substance sucrée remarquable par la netteté et la dimension de ses cristaux, et qu'il décrivit d'abord comme une espèce nouvelle sous le nom de phycite. Mais à la suite d'un travail publié en 1855 par M. Berthelot, M. Lamy fut conduit à penser que la phycite pourrait bien n'être autre chose que l'érythroglucine du Dr Stenhouse, et, dans un Mémoire publié en 1857 (2), il démontra de la manière la plus nette l'identité de ces deux substances, sous le double point de vue de la composition chimique et de la forme cristalline. Cette constatation est très-importante, car elle démontre que l'érythrite existe dans la nature à l'état de liberté aussi bien qu'à l'état de combinaison ; elle établit une analogie de plus entre l'érythrite et d'autres matières semblables qu'on rencontre également sous ces deux états ; elle permet en outre de prévoir que l'on rencontrera les matières similaires, telles que la mannite et autres, à l'état de combinaison, ce qui éclaircira la constitution de certains composés naturels qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici sous ce point de vue.

Dans tout ce qui va suivre, je désignerai cette substance sous le nom d'érythrite qui a été proposé par M. Berthelot. Outre sa brièveté, ce nom a l'avantage de rappeler l'analogie de l'érythrite avec les matières semblables, la mannite, la dulcite, etc. J'indiquerai d'abord les méthodes de préparation de MM. Stenhouse et Lamy.

PROCÉDÉ DU Dr STENHOUSE (3).

Suivant ce chimiste, la meilleure manière de préparer l'érythrite en quantité est la suivante :

L'extrait calcaire du *Roccella Montagnei* est soumis à l'ébullition dans un vase ouvert pendant deux heures et même

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 129.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 232.
(3) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1848, p. 76.

plus, et est concentré au tiers ou au quart de sa masse; on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique pour précipiter la chaux; on sépare par filtration le carbonate de chaux, et on évapore au bain-marie jusqu'à la consistance de sirop épais. Ce sirop consiste principalement en orcine et en érythrite, avec une grande quantité de matière colorante mélangée de résine; on le traite dans un flacon par l'éther, qui dissout l'orcine et la presque totalité de la matière colorante, et qui laisse l'érythrite à l'état insoluble. Il serait plus économique de mélanger le sirop avec trois fois son volume d'alcool. Après un repos de deux jours l'érythrite cristallise en petits cristaux brillants. Ces cristaux doivent être réunis dans un filtre de drap, pressés et lavés avec de l'alcool absolu froid qui enlève presque toute la matière colorante et l'orcine adhérente. En la faisant cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool absolu bouillant, on l'obtient en grands cristaux brillants et incolores.

PROCÉDÉ DE M. LAMY (1).

Lorsqu'on traite le *Protococcus vulgaris* par l'alcool à la température de 50 à 100 degrés, on obtient un extrait qui, évaporé à la moitié de son volume, laisse par le refroidissement déposer de l'acide phycique cristallisé.

Les eaux mères, débarrassées de l'alcool par la chaleur, se séparent en deux couches: l'une surnageante, qui est la matière colorante impure, l'autre assez peu colorée et qui présente une saveur douce des plus prononcées. Cette dernière, abandonnée à une évaporation lente, donne naissance à des cristaux prismatiques empâtés dans une sorte de mélasse d'un vert noirâtre. On les comprime dans un nouet de toile fine, on les lave avec un peu d'eau froide, et au bout de deux ou trois cristallisations dans l'eau on obtient l'érythrite incolore.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 139 et 143.

Lorsqu'on veut obtenir l'érythrite immédiatement, sans préparer l'acide phycique, il est préférable d'opérer de la manière suivante :

On fait bouillir pendant quelques heures le *Protococcus* avec l'eau pure. Le liquide filtré et décoloré est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse; on verse dedans de l'alcool à 95 degrés ou du sous-acétate de plomb pour précipiter les matières gommeuses, et la partie liquide abandonnée à une évaporation lente laisse déposer des cristaux d'érythrite. Ce procédé a l'avantage sur le précédent d'abord d'être moins dispendieux, ensuite de donner presque immédiatement des cristaux incolores.

L'érythrite a été successivement étudiée par Stenhouse, Strecker, Schunck, Lamy, Wagner, Berthelot, Hesse (1).

Voici, d'après les travaux de ces différents chimistes, les propriétés qui lui ont été attribuées :

« Elle cristallise en prismes droits à base carrée, assez durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu bouillant. La solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser; elle ne possède point le pouvoir rotatoire; sa densité est égale à 1,59.

» Elle fond à 120 degrés sans perdre de l'eau et résiste à une température de 250 degrés; vers 300 degrés une par-

---

(1) Stenhouse, *Philosophical Transactions*, 1848, p. 76; 1849, p. 399. — *Annales de Pharmacie*, p. 68, 70, 225. — *Proceedings of the Royal Society*, 1861, t. XII, n° 52, p. 266.—*Journal of the Chemical Society*, septembre 1863, p. 299.

Strecker, *Annales de Pharmacie*, p. 68, 111.

Schunck, *Philosophical Magazine*, p. 7, 33, 254.

Lamy, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 138; *ibid.*, t. LI, p. 232.

Wagner, *Journal für praktische Chemie*, p. 61, 125.

Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 452; 1855. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 223. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 261, 361.

Hesse, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 297 (nouvelle série, t. XLI), mars 1861. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 125.

tie se décompose en développant une odeur de caramel; une autre partie se volatilise.

» Les acides stéarique, benzoïque et malique s'y combinent entre 200 et 250 degrés, l'acide tartrique s'y unit à 100 degrés. Les acides sulfurique et nitrique s'y combinent à froid, l'acide chlorhydrique fumant ne la carbonise pas même à 100 degrés.

» Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable; elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal; elles ne réduisent point le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

» L'érythrite oxydée par l'acide nitrique ne fournit pas d'acide mucique, mais de l'acide oxalique. L'iodure de phosphore l'attaque avec formation d'une huile éthérée distincte de l'éther allyliodhydrique. Sous l'influence de la levûre de bière, elle ne fermente pas même après avoir bouilli avec les acides dilués.

» Par l'ensemble de ses propriétés aussi bien que par sa composition, l'érythrite se comporte comme une matière intermédiaire entre la mannite et la glycérine (1). »

M. Berthelot termine par quelques considérations sur la nature véritable des principes qui se trouvent dans les lichens et sur le rôle qu'y joue l'érythrite. Nous reviendrons plus tard sur ces hypothèses (2).

M. Berthelot, en étudiant l'action des acides sur l'érythrite (3), a obtenu les combinaisons qu'elle forme avec les acide stéarique, benzoïque, acétique; il a vérifié que ces combinaisons régénèrent par la saponification l'acide primitif et l'érythrite, et il a conclu de ces recherches que l'érythrite devait être considérée comme un alcool polya-

---

(1) Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, 1860, t. II, p. 222.
(2) *Loco citato*, p. 226.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 452; 1855.

tomique ; d'après la formule $C^{10}H^{15}O^{12}$ qu'il adopte, l'érythrite serait un alcool hexatomique, mais il fait à ce sujet la remarque suivante (1) :

« Bien qu'on ait cru devoir adopter ici cette formule, on croit utile de dire que la formule $C^8H^{10}O^8$, qui représente les $\frac{2}{3}$ de la première et répondrait à un alcool tétratomique, offre quelques probabilités. Cette dernière formule, si elle était véritable, donnerait lieu à un rapprochement intéressant. En effet, il suffit de la diviser par 2 pour obtenir les rapports $C^4H^5O^4$: lesquels ne diffèrent de ceux du glycol $C^4H^6O^4$ que par 1 équivalent d'hydrogène. C'est la même relation qui existe entre la mannite $C^6H^7O^6$ et la glycérine $C^6H^8O^6$: elle conduirait à faire dériver l'érythrite d'un bromure d'acétyle $C^4H^3Br^2$ encore inconnu, mais homologue du bromure d'allyle $C^6H^5Br^2$. Cette dérivation se ferait par les mêmes réactions qui fournissent la glycérine au moyen de la tribromhydrine, ou le glycol au moyen du bromure d'éthylène :

$$\underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} - 2HBr + 4HO = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}}$$

$$\underbrace{C^4H^3Br^2}_{\text{Bromure d'acétyle.}} - 2HBr + 4HO = \underbrace{C^4H^5O^4}_{\text{Érythrite.}}$$ »

En 1861, M. Hesse a publié quelques expériences sur l'érythrite (2).

Suivant ce chimiste, l'hydrate de potasse décompose l'érythrite à 220 degrés avec production d'acide acétique et dégagement d'hydrogène

$$C^8H^{10}O^8 = 2C^4H^4O^4 + 2H.$$

En traitant l'érythrite à 60 ou 70 degrés par 20 ou

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II. p. 223.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 297 (nouvelle série, t. XLI), mars 1861. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 125.

30 parties d'acide sulfurique concentré, et en saturant la liqueur, préalablement étendue d'eau, par le carbonate de plomb, on obtient un sel sirupeux amorphe, cristallisant en aiguilles lorsqu'on le recouvre d'alcool et renfermant

$$C^{16}H^{11}Pb^{3}S^{6}O^{28} + 12\,HO,$$

et qui est l'érythroglycinsulfate de plomb.

L'auteur a préparé encore les sels de baryte et de chaux du même acide; ils renferment tous deux 6 molécules d'eau et cristallisent difficilement ou pas du tout.

A la suite de ces travaux, M. Stenhouse (1) a entrepris de nouvelles recherches sur la production de l'érythrite dans les produits dérivés des lichens.

Suivant ce chimiste, le groupe éthylique paraîtrait jouer un certain rôle dans la formation de l'érythrite dans les produits dérivés de divers lichens des genres *Lecanora, Variolaria, Evernia*. Je reviendrai plus tard sur cette opinion, qui me paraît en désaccord avec l'expérience.

Il termine en disant qu'il a étudié l'action de l'acide iodhydrique sur l'érythrite. Je rapporte textuellement le Mémoire de Stenhouse :

« D'après la très-grande analogie qu'a l'érythroglucine avec la mannite ordinaire (elle est en effet la mannite de la série des lichens), j'ai été conduit à la soumettre à l'action de l'acide iodhydrique, en suivant exactement le mode d'opérer que Wanklyn et Erlenmeyer ont adopté pour la mannite. Une quantité considérable d'érythroglucine fut introduite dans une cornue et distillée avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, tandis que l'on faisait passer un courant d'acide carbonique à travers le liquide chaud; une huile de couleur foncée, d'une odeur éthérée et plus dense que l'eau, passait dans le récipient,

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263, 3 octobre 1862.

tandis qu'une grande quantité d'une sorte d'humus noir restait dans la cornue. La dernière substance était évidemment un composé organique renfermant beaucoup d'iode; mais il était insoluble dans les dissolvants ordinaires, tels que l'eau, l'alcool, l'éther; il fut impossible de le purifier. L'huile fut agitée avec du mercure métallique pour enlever l'iode libre, ensuite lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium, et distillée de nouveau. La quantité obtenue de cette matière fut très-faible, l'échantillon examiné était presque incolore et bouillait à 90 degrés centigrades. Le résidu qui était dans la cornue renfermait une autre huile, bouillant avec une décomposition rapide à une température beaucoup plus élevée. L'analyse a donné les résultats suivants : $0^{gr},3165$ de substance ont donné 0,3630 de CO^2 et 0,1870 d'eau correspondant à 27,39 de carbone et 5,75 d'hydrogène pour 100.

» Ces nombres s'approchent de ceux que l'iodure de propyle ou de butyle devrait donner. Mais j'avais une trop petite quantité de substance à ma disposition pour soumettre cette curieuse huile à un examen approfondi. »

Cette Note du Dr Stenhouse a été présentée à la Société Royale de Londres dix jours avant ma première communication à l'Académie, dans laquelle je donnais l'analyse et les propriétés du composé que j'avais obtenu; j'ignorais à cette époque le travail du Dr Stenhouse, qui n'a paru que dans les *Proceedings* du mois suivant. On verra dans ce qui va suivre pourquoi cette expérience n'a pas réussi; je ferai remarquer seulement que M. Berthelot ayant constaté que l'action de l'iodure de phosphore sur l'érythrite donnait naissance à une huile éthérée, l'acide iodhydrique devait produire une huile analogue, et que la seule chose intéressante était d'en déterminer exactement la composition pour en déduire l'atomicité de l'érythrite, ce que j'ai fait le premier.

Enfin, dans une Note publiée en 1863 (1), le Dr Stenhouse a repris l'analyse de l'érythrite nitrée, en adoptant la formule $C^8H^{10}O^8$; il a reproduit l'érythrite au moyen de son dérivé nitré, en traitant ce dernier par le sulfhydrate d'ammoniaque.

PRÉPARATION DE L'ÉRYTHRITE.

C'est le lichen *Roccella Montagnei* qui constitue la source la plus abondante de l'érythrite. Le procédé que Stenhouse a indiqué pour l'extraire donne des résultats assez satisfaisants lorsqu'on opère sur de petites quantités de matières; mais lorsqu'on veut préparer l'érythrite en proportions considérables, on est obligé de traiter des masses assez grandes de lichens; l'extrait calcaire présente alors un grand volume, l'évaporation dure longtemps, et, comme l'orcine s'oxyde sous la double influence de l'air et de la chaux employée, il en résulte que les matières résineuses provenant de cette oxydation deviennent plus abondantes. Ces matières restent en grande partie mélangées avec l'érythrite; elles en retardent la cristallisation, et rendent sa purification lente et difficile.

Dans le but d'éviter la formation de ces matières résineuses, j'ai modifié la préparation comme il suit. J'extrais d'abord des lichens l'érythrine, ou acide érythrique, seul principe utile au point de vue de la production de l'érythrite; je décompose ensuite l'acide érythrique par la chaux en vase clos : de cette manière j'évite l'action de l'air, ce qui empêche la formation des matières résineuses. Mais l'emploi des vases clos me permet en outre d'opérer à une température plus élevée, ce qui abrége la durée de la préparation; j'arrive ainsi à dédoubler complétement l'acide érythrique en orcine et en érythrite, sans production

(1) *Journal of the Chemical Society*, septembre 1863, 2e série, t. I, p. 299.

sensible de matière résineuse. Voici maintenant quelques détails sur la manière de conduire l'opération.

Les lichens placés dans de grandes terrines sont mis à macérer dans l'eau ordinaire pendant une heure, de manière à les imprégner complétement de liquide ; on les saupoudre ensuite avec une petite quantité de chaux éteinte et l'on brasse fortement le mélange. Au bout d'un quart d'heure environ, on décante la liqueur et l'on soumet les lichens à la presse pour en extraire tout le liquide. On traite une seconde fois le lichen par un lait de chaux et l'on presse ensuite.

La liqueur obtenue est rapidement filtrée, puis traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique qui précipite tout l'acide érythrique à l'état de gelée épaisse. L'acide érythrique est jeté sur de grands filtres en toile et lavé jusqu'à ce que tout l'acide soit entraîné. Le lavage est bientôt terminé si l'on a eu soin de n'ajouter qu'un très-léger excès d'acide chlorhydrique.

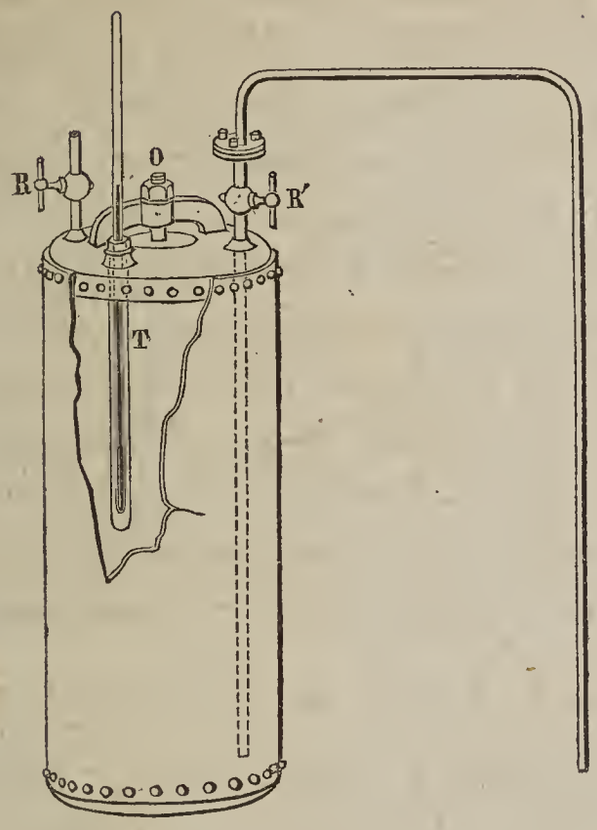
L'acide érythrique lavé est abandonné à l'air jusqu'à ce qu'il soit assez sec pour commencer à se fendiller.

On l'introduit alors dans une chaudière en tôle avec une proportion de chaux éteinte pulvérisée un peu inférieure à celle qui serait théoriquement nécessaire pour le décomposer, et on agite pour bien mélanger la matière.

La chaudière étant fermée, on élève la température jusqu'à 150 degrés environ, et l'on maintient cette température à peu près pendant deux heures.

La chaudière que j'emploie a environ 15 litres de capacité, sa hauteur est de 45 centimètres sur 18 centimètres de largeur. Elle porte, outre le trou d'homme O, deux ouvertures munies de robinets : la première R sert au dégagement de la vapeur, la seconde R′ donne passage à un tube siphon qui descend jusqu'au fond de la chaudière et permet de la vider complétement. Enfin un tube de fer T, fermé à la partie inférieure, soudé dans le couvercle de la chaudière et plein

d'huile, permet de connaître la température au moyen d'un



thermomètre qu'on y plonge. Au bout de deux heures, on laisse diminuer la pression, et, en ouvrant le tube siphon, on fait sortir le liquide tenant en suspension le carbonate de chaux. La liqueur présente alors la saveur franche de l'orcine; on sépare par le filtre le carbonate de chaux et on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique pour précipiter la chaux qui pourrait rester dissoute; on filtre de nouveau : si l'acide érythrique a été suffisamment égoutté et desséché, il suffit d'abandonner la liqueur au refroidissement; si l'acide érythrique a été introduit trop humide dans la chaudière, il est nécessaire de concentrer un peu la solution par la chaleur. Dans les deux cas l'orcine se dépose par le refroidissement en beaux cristaux légèrement colorés. L'érythrite se trouve en totalité dans les eaux mères avec le reste de l'orcine; on décante les eaux mères, on les soumet à une légère évaporation; par le refroidissement elles se prennent complétement en une masse dure et cristalline, composée d'orcine et d'érythrite; on traite ce

mélange par l'éther, soit dans un mortier, soit dans un flacon à large col. L'éther dissout l'orcine et laisse l'érythrite sous forme de résidu insoluble. Ce résidu est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et la solution est additionnée d'un tiers environ de son volume d'alcool à 36 degrés. Par le refroidissement, l'érythrite cristallise. Pour la purifier, il suffit de redissoudre les cristaux dans l'eau, de faire bouillir la dissolution avec du noir animal pour la décolorer ; la liqueur filtrée est concentrée par l'évaporation et abandonnée au refroidissement. Il est bon d'ajouter à la liqueur chaude un cinquième de son volume d'alcool pour faciliter la cristallisation de l'érythrite qui se dépose sous forme de cristaux très-volumineux.

PROPRIÉTÉS DE L'ÉRYTHRITE.

L'érythrite présente à un haut degré le phénomène de la surfusion. Lorsqu'on fait fondre de l'érythrite et qu'on la chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, on obtient un liquide très-fluide qui devient visqueux par le refroidissement. Dans cet état l'érythrite peut être refroidie jusqu'à la température ordinaire sans cristalliser ; mais, si on vient à l'agiter, ou souvent même spontanément, la cristallisation se déclare en un point, envahit toute la masse, et l'érythrite s'échauffe assez fortement pour qu'il ne soit plus possible de tenir à la main le vase dans lequel on fait l'expérience.

Solubilité de la chaux dans l'érythrite.

La chaux est plus soluble dans une solution d'érythrite que dans l'eau pure. La solution est coagulée par la chaleur ; elle est également troublée par l'alcool absolu qui précipite une combinaison d'érythrite et de chaux.

La solubilité de la chaux dans des dissolutions aqueuses de sucre de canne, de mannite et de glycérine, a été étudiée par M. Peligot et M. Berthelot. Ces chimistes ont reconnu

que la quantité de chaux dissoute n'est pas proportionnelle au poids de la matière sucrée contenue dans le liquide; cette quantité va en croissant avec la richesse de la liqueur sucrée. J'ai déterminé la solubilité de cette base dans des dissolutions aqueuses d'érythrite en me servant de la méthode employée par MM. Peligot et Berthelot. J'ai dissous dans l'eau un poids connu d'érythrite. La dissolution terminée, j'ai versé de l'eau de manière à avoir un volume égal à 100 centimètres cubes. Dans chaque solution ainsi préparée, j'ai ajouté 3 à 4 grammes de chaux éteinte parfaitement pure et bien pulvérisée. Les flacons contenant la liqueur ont été agités souvent pendant plusieurs jours; j'ai ensuite déterminé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la chaux contenue dans 10 centimètres cubes de chaque liqueur; j'ai répété cette épreuve plusieurs jours de suite, en agitant chaque flaçon dans l'intervalle, jusqu'à ce que les nombres obtenus fussent constants. Le tableau suivant contient les résultats obtenus à la température de 20 degrés.

POIDS		RAPPORT calculé entre le poids de la chaux et celui de l'érythrite.		LE MÊME en déduisant la solubilité de la chaux dans l'eau pure.	
de l'érythrite contenue dans 100 centim. cubes de dissolution.	de la chaux contenue dans 100 centim. cubes du liquide précédent saturé de chaux.	Chaux.	Érythrite.	Chaux.	Érythrite.
2,500	0,151	5,8	94,2	1,22	98,78
5,000	0,185	3,6	96,4	1,32	98,68
7,500	0,224	2,9	97,1	1,42	98,58
10,000	0,269	2,6	97,4	1,52	98,48
12,500	0,314	2,5	97,5	1,59	98,41
15,000	0,358	2,3	97,7	1,63	98,37
17,500	0,409	2,3	97,7	1,69	98,31
20,000	0,465	2,3	97,7	1,76	98,24

Il résulte de l'examen des nombres inscrits dans ce tableau que la quantité de chaux dissoute n'est pas proportionnelle au poids de l'érythrite ; que cette quantité va en croissant avec la richesse de la liqueur sucrée ; que le rapport entre les quantités de chaux et d'érythrite va en diminuant à mesure que la proportion d'érythrite augmente, si l'on ne tient pas compte de la solubilité de la chaux dans l'eau ; ce rapport va en croissant si l'on tient compte de cette solubilité.

Action des corps oxydants, du chlore, de l'iodure de phosphore et des acides sur l'érythrite.

L'oxygène n'a pas d'action sur l'érythrite dans les circonstances ordinaires ; mais en solution aqueuse concentrée et sous l'influence du noir de platine, l'érythrite absorbe l'oxygène avec une telle énergie, que la masse devient incandescente : avec une solution étendue, l'action est moins vive et il se produit un acide analogue à celui que M. de Gorup Besanez a obtenu par l'oxydation de la mannite. Cet acide n'est pas précipité par l'acétate de plomb, mais il l'est par le sous-acétate de plomb ; la réaction est très-difficile à modérer, et il se produit en même temps une certaine quantité d'acide oxalique (1).

L'hydrate de potasse décompose à 240 degrés l'érythrite ; il se produit un dégagement très-considérable d'hydrogène, et il se forme de l'acide oxalique et de l'acide acétique.

J'ai isolé l'acide oxalique en dissolvant dans l'eau une partie du résultat de la réaction lorsqu'il ne se dégageait plus d'hydrogène et en saturant la potasse par un léger excès d'acide acétique.

L'acide oxalique a été ensuite précipité à l'état d'oxalate de plomb, et ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a donné des cristaux d'acide oxalique très-purs.

---

(1) C'est à l'acide oxalique qui se forme que la liqueur obtenue doit la propriété de précipiter le sulfate de cuivre.

J'ai isolé l'acide acétique, en dissolvant dans l'eau l'autre partie du résidu, sursaturant par un léger excès d'acide sulfurique et distillant une petite portion de la liqueur ; le liquide distillé a été saturé par la baryte. Par l'évaporation j'ai obtenu un sel présentant les caractères de l'acétate de baryte.

Le chlore attaque l'érythrite sous l'influence de la lumière solaire ; il se forme de l'acide chlorhydrique et une matière visqueuse incristallisable. Le même produit paraît prendre naissance dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'érythrite.

L'iodure de phosphore attaque l'érythrite, comme l'avait déjà constaté M. Berthelot, avec production d'une matière éthérée huileuse différente de l'éther allyliodhydrique. Nous avons repris ces expériences, M. Salet et moi ; mais l'action de l'iodure est si énergique, que l'érythrite est en grande partie carbonisée : nous n'avons pu réussir à modérer la réaction et nous avons obtenu trop peu de produit pour l'étudier d'une manière utile. Il eût été intéressant de voir si l'on obtenait les produits correspondants à la série allylique. On sait, en effet, d'après MM. Berthelot et de Luca, que l'iodure de phosphore donne avec la glycérine le propylène iodé C^6H^5Io, tandis que l'acide iodhydrique transforme la glycérine en iodure de propyle C^6H^7Io, comme l'a montré M. Erlenmeyer.

L'acide chlorhydrique donne avec l'érythrite un produit chloré cristallisé dont je parlerai plus loin.

L'action des acides oxygénés sur l'érythrite donne naissance à plusieurs produits intéressants.

M. Berthelot a obtenu les éthers formés par les acides stéarique, benzoïque, acétique et tartrique.

M. Stenhouse a préparé le composé tétranitré correspondant à la nitromannite.

Érythrite dichlorhydrique,

$$C^8H^8Cl^2O^4 = C^8H^{10}O^8 + 2HCl - 4HO.$$

En étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur l'érythrite, j'ai obtenu un composé parfaitement défini qui est l'érythrite dichlorhydrique.

L'érythrite dichlorhydrique s'obtient en chauffant pendant cent heures environ à 100 degrés l'érythrite avec douze ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. L'opération se fait dans des tubes scellés très-*résistants;* au bout de ce temps on ouvre les tubes, et on en déverse le contenu dans une capsule de porcelaine que l'on place sous une cloche au-dessus d'un cristallisoir rempli d'un mélange de chaux vive et de potasse. L'acide et l'eau sont absorbés en partie et la liqueur laisse bientôt déposer des cristaux que l'on sépare du liquide surnageant; on dissout ces cristaux dans l'éther bouillant additionné d'un peu de noir animal; on filtre, et par le refroidissement l'éther laisse déposer la matière sous forme de petits cristaux.

L'érythrite dichlorhydrique est blanche; elle cristallise en très-petits cristaux très-nets; sa saveur est amère.

Elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther; la solution aqueuse la dépose par l'évaporation lente sous forme de gros cristaux, comme cela a lieu pour l'érythrite.

Elle fond vers 145 degrés; à une température plus élevée elle donne des vapeurs blanches. Chauffée sur une lame de platine elle se réduit en vapeur sans donner de résidu. Sa vapeur peut s'enflammer et brûle avec une flamme bordée de vert en dégageant de l'acide chlorhydrique. Chauffée dans un tube en verre, elle se réduit en vapeurs qui viennent cristalliser dans la partie froide du tube.

Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},358$ de matière ont donné 0,397 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

$0^{gr},200$ de matière ont donné 0,358 de chlorure d'argent.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone	30,2
Hydrogène	5,5
Chlore	44,4
Oxygène	19,9

La formule

$$C^8H^8Cl^2O^4$$

exige :

Carbone	30,2
Hydrogène	5,0
Chlore	44,7
Oxygène	20,1

Iodhydrate de butylène, C^8H^8HIo.

L'acide iodhydrique en solution concentrée ou à l'état naissant agit comme un réducteur énergique sur certaines substances organiques. C'est ainsi que MM. Berthelot et de Luca ont pu transformer la glycérine en propylène iodé; plus tard, M. Lautemann l'appliqua à la réduction de certains acides organiques, et, en dernier lieu, MM. Wanklyn et Erlenmeyer s'en sont servis pour préparer l'iodure d'hexyle au moyen de la mannite. L'étude de son action sur l'érythrite offrait donc un intérêt tout spécial. Comme il est nécessaire d'observer des précautions particulières pour arriver à des résultats certains, je décrirai avec quelques détails la manière dont j'obtiens la réduction de l'érythrite par l'acide iodhydrique.

Pour opérer cette réduction, j'introduis dans une cornue tubulée, munie d'un récipient ordinaire, 30 grammes d'érythrite parfaitement desséchée. Le mieux est de l'employer fondue. Je verse par la tubulure 350 à 400 grammes d'acide iodhydrique fumant; je ferme la tubulure avec un bouchon et je chauffe de manière à obtenir une distillation lente.

Il se dégage d'abord une petite quantité de gaz iodhydrique, qu'il est bon de recevoir dans l'eau pour n'en être

pas incommodé. Puis la liqueur se fonce en couleur par suite de la mise en liberté d'une grande quantité d'iode. Bientôt le liquide entre en ébullition, et il passe, en même temps que de l'acide iodhydrique non décomposé, une substance huileuse qui se dépose au fond du récipient. Cette substance est l'iodhydrate de butylène brut.

Pour le purifier, il suffit de le décanter, de l'agiter avec une solution concentrée de potasse, et de le laver ensuite avec une grande quantité d'eau : le liquide ainsi obtenu ne possède que cette légère coloration jaunâtre qui appartient aux corps huileux humides.

Dans une expérience, 10 grammes d'érythrite m'ont donné 17 grammes d'iodhydrate de butylène brut humide.

Dans une autre expérience, avec 30 grammes d'érythrite j'ai obtenu un peu plus de 50 grammes du même produit.

La théorie indique 15 grammes pour le premier cas et 45 grammes pour le second.

Il est clair que l'excès de poids provient de l'eau interposée et de quelques impuretés qui peuvent souiller l'iodhydrate brut. On achève la purification en le laissant digérer sur le chlorure de calcium fondu, et en le soumettant à une seconde distillation.

Si l'opération a été bien conduite, il ne se dégage pendant cette rectification qu'une quantité d'iode très-peu considérable, en même temps qu'il se produit dans la cornue un léger dépôt charbonneux. Cette décomposition partielle est toujours due à une réduction incomplète de l'érythrite.

Dans ce cas, on agite la liqueur avec un peu de mercure, on décante et on distille une troisième fois ; on l'obtient alors complétement incolore : mais au bout de quelque temps, sous l'influence de la lumière, il prend une légère teinte ambrée qui devient assez intense si l'exposition à la lumière est trop prolongée.

Il n'est pas nécessaire d'opérer la réduction de l'érythrite dans un courant d'acide carbonique; un appareil distillatoire ordinaire suffit.

La seule condition indispensable est la concentration de l'acide iodhydrique. L'acide dont je me sers a pour densité 1,99; chauffé à 40 degrés, il commence à perdre son gaz, qui se dégage en abondance à 55 degrés, température à laquelle le thermomètre reste stationnaire pendant un certain temps; puis le dégagement du gaz s'arrête et le thermomètre monte subitement à 126 degrés, température à laquelle la distillation de l'acide continue régulièrement. Le liquide qui passe alors a pour densité 1,700.

L'acide de densité 1,99 doit être conservé dans des flacons dont le bouchon est fortement ficelé à cause de la tension du gaz qui devient libre.

Je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisants en me servant d'acide iodhydrique de densité 1,700, c'est-à-dire bouillant à 126, tel que MM. Wanklyn et Erlenmeyer l'emploient pour la réduction de la mannite. Voici les résultats des expériences que j'ai faites avec cet acide.

L'acide de densité 1,700 donne avec l'érythrite un abondant dépôt d'iode, et par la distillation on obtient aussi un liquide huileux qui paraît être l'iodhydrate de butylène; mais lorsqu'on l'agite avec la solution de potasse, on remarque que ce liquide conserve une couleur verdâtre, dont il est impossible de le débarrasser; par la distillation, il se décompose en grande partie en mettant en liberté une quantité considérable d'iode et avec production d'un dépôt charbonneux abondant dans la cornue; une petite portion du liquide échappe à la décomposition et distille, et l'on peut, à l'aide de rectifications nombreuses, obtenir en dernier lieu un liquide distillable sans décomposition, et qui est l'iodhydrate de butylène; mais en opérant ainsi, on perd la plus grande quantité du produit. C'est probable-

ment pour avoir opéré avec un acide iodhydrique trop étendu que M. Stenhouse n'a pas pu obtenir l'iodhydrate de butylène pur.

Lorsque l'acide iodhydrique n'est pas assez concentré, on s'en aperçoit à la couleur verdâtre du produit obtenu. On peut, dans ce cas, parvenir à un bon résultat en distillant une seconde fois le produit obtenu avec l'acide iodhydrique. La décomposition s'achève, et l'on obtient encore une proportion satisfaisante d'iodhydrate de butylène. Cette distillation doit être également conseillée lorsque avec l'acide concentré la première distillation a été faite trop rapidement; mais alors on n'emploie la seconde fois qu'une très-petite quantité d'acide iodhydrique.

En résumé, cette préparation, ainsi que toutes celles du même genre, ne donnent des résultats satisfaisants qu'avec une solution d'acide iodhydrique saturée à o degré et employée en grand excès. Le seul inconvénient est le prix élevé de cet acide, malgré la préparation élégante de M. H. Sainte-Claire Deville si heureusement modifiée par M. Personne.

Dans le but de réduire la proportion de l'acide employé, nous avons fait, M. Salet et moi, quelques essais qui nous ont donné de très-bons résultats.

Il suffit, pour atteindre ce but, d'ajouter une petite quantité de phosphore rouge au mélange de l'acide et de la matière organique. Lorsque la réaction commence, l'iode qui devient libre régénère l'acide iodhydrique en présence de l'eau et du phosphore rouge, de sorte que la liqueur reste toujours saturée de gaz. La réduction se fait donc d'une manière complète; mais ce procédé présente un autre avantage : en se servant d'acide iodhydrique seul, l'iode qui se dépose rend la liqueur pâteuse, et la distillation devient difficile vers la fin de l'opération; avec le phosphore rouge, l'iode reste dissous en grande partie dans l'acide iodhy-

drique, et la liqueur restant fluide permet de terminer complétement la distillation (1).

L'iodhydrate de butylène est liquide à la température ordinaire, incolore lorsqu'il est récemment préparé; il possède une odeur éthérée agréable. Sa densité à 0 degré est de 1,632, à 20 degrés elle est de 1,600 et à 30 degrés 1,584. J'ai déterminé son coefficient de dilatation de 0 à 90 degrés. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0 degrés.			
0	à	10	0,009988
0	à	20.....	0,020316
0	à	30.....	0,030667
0	à	40.....	0,041653
0	à	50.....	0,053091
0	à	60.....	0,064904
0	à	70.....	0,076871
0	à	80.....	0,088495
0	à	90.....	0,101249

En calculant d'après ces nombres les densités à 20 et à 30 degrés, on trouve 1,5997 et 1,5836, nombres qui se confondent sensiblement avec 1,600 et 1,584, déterminés directement. Il bout à la température de 118 degrés sous la pression ordinaire. Sa densité de vapeur est de 6,597 à 202 degrés, et de 6,517 à 241 degrés. Voici les données de ces deux expériences :

I.

Température de l'air.....	11°,5
Température de la vapeur.....	202°
Excès du poids du ballon.....	0,968
Volume du ballon.....	0,266
Baromètre.....	0,743
Air restant.....	0
Densité trouvée.....	6,597
— calculée.....	6,327

(1) Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en Chimie organique, par

II.

Température de l'air.....	12°
Température de la vapeur.....	241°
Excès du poids du ballon.....	0,864
Volume du ballon.....	0,271
Baromètre.....	0,743
Air restant.....	0
Densité trouvée.....	6,517
— calculée.....	6,327

L'iodhydrate de butylène est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'alcool et l'éther.

Il se colore fortement par son exposition à la lumière ; une température élevée le détruit en mettant de l'iode en liberté.

Le chlore le décompose ; de l'iode devient libre, et il se produit un composé doué d'une odeur aromatique d'une densité presque égale à celle de l'eau, bouillant vers 120 degrés, et qui paraît être le chlorure de butylène $C^8H^8Cl^2$.

Le brome l'attaque avec énergie ; il se dégage de l'iode et de l'acide bromhydrique. Il est nécessaire de chauffer un peu pour achever la réaction. Lorsque le dégagement de gaz bromhydrique a cessé, on traite la liqueur par une solution concentrée de potasse ; il se sépare un liquide huileux qu'on lave à l'eau et qu'on distille après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium fondu.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, plus dense que l'eau ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il bout intégralement à la température de 158 degrés sous la pression ordinaire ; à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},474$ de matière ont donné 0,385 d'acide carbonique et 0,175 d'eau.

MM. V. de Luynes et G. Salet, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 1864, p. 166.

II. $0^{gr},213$ de matière ont donné 0,369 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

Carbone	22,15
Hydrogène	4,05
Brome	73,8

La formule

$$C^8 H^8 Br^2$$

exige :

Carbone	22,27
Hydrogène	3,70
Brome	74,0

Ce corps n'est donc autre chose que le bibromure de butylène ; il constitue d'ailleurs le seul produit de sa réaction.

Une solution aqueuse de potasse est sans action sur l'iodhydrate de butylène; mais, en solution alcoolique, la potasse l'attaque. Il y a production d'iodure de potassium, et il se forme, entre autres produits, du butylène qui se dégage en chauffant la liqueur.

Le sodium le décompose lentement à la température de l'ébullition.

L'acide azotique fumant l'attaque avec violence; il se dépose de l'iode, et il se forme un composé particulier dont la vapeur irrite très-fortement les yeux.

Il réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent avec une très-grande énergie ; la température du mélange s'élève fortement ; il y a formation d'iodure d'argent, et il se produit un gaz et un liquide bouillant vers 114 degrés : le gaz est du butylène et le corps liquide est de l'acétate de butylène. Cette réaction est tout à fait différente de celle qui a lieu lorsqu'on mélange de l'iodure de butyle et de l'acétate d'argent. Dans ce dernier cas, l'iodure n'agit sur l'acétate que sous l'influence de la chaleur ; il n'y a pas de butylène mis en liberté, et l'on n'obtient que de l'acétate de butyle et de l'iodure d'argent. Il existe donc entre l'iodhy-

drate de butylène et l'iodure de butyle une différence de même ordre que celle que M. Wurtz a signalée le premier entre l'iodhydrate d'amylène et l'iodure d'amyle.

L'iodhydrate de butylène réagit sur l'oxyde d'argent humide, mais moins énergiquement que sur l'acétate; il est nécessaire de chauffer pour achever la réaction. Il se forme de l'iodure d'argent; il se dégage du butylène, et l'on obtient un liquide très-complexe dans lequel se trouve l'hydrate de butylène.

Soumis à l'analyse, l'iodhydrate de butylène a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},203$ de matière ont donné 0,192 d'acide carbonique et 0,100 d'eau.

II. $0^{gr},360$ de matière ont donné 0,340 d'acide carbonique et 0,165 d'eau.

III. $0^{gr},466$ de matière ont donné 0,443 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

IV. $0^{gr},164$ de matière traitée par la chaux ont donné 0,210 d'iodure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	25,8	25,8	25,9	»
Hydrogène.....	5,5	5,1	5,2	»
Iode.....				69,1

La formule

$$C^8H^8HIo$$

exige :

Carbone.....	26,1
Hydrogène.....	4,9
Iode.....	69

Pour contrôler ces résultats d'analyse, ainsi que la véritable nature de ce composé, j'ai eu recours à la synthèse. A cet effet, j'ai fait passer du butylène bien pur dans une solution d'acide iodhydrique saturée de gaz à o degré;

le butylène a été absorbé, et il s'est bientôt formé deux couches : la couche inférieure était la solution concentrée d'acide iodhydrique ; le liquide qui formait la couche supérieure a été recueilli, traité par la solution de potasse, desséché sur le chlorure de calcium et distillé. Il possède les propriétés suivantes :

Il est incolore, mais il devient coloré sous l'influence de la lumière ; il bout à la température de 118 degrés ; il a la même odeur que le composé dérivé de l'érythrite ; il réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent, en produisant de l'iodure d'argent, du butylène, et un corps liquide possédant exactement la même odeur que l'acétate de butylène dérivé de l'iodure de l'érythrite.

A l'analyse cet iodhydrate a donné les résultats suivants :

$0^{gr},399$ de matière ont donné 0,378 d'acide carbonique et 0,188 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

		Calculé.
Carbone	25,8	26,1
Hydrogène	5,2	4,9
Iode	»	69

Ce corps est donc identique avec le composé dérivé de l'érythrite.

J'ai étudié comparativement les propriétés de l'iodure de butyle de M. Wurtz : il bout à la même température que l'iodhydrate, mais il ne réagit sur l'acétate d'argent que sous l'influence de la chaleur ; il ne se forme pas de butylène, et l'acétate obtenu possède une odeur de fruits caractéristique totalement différente de celle de l'acétate dérivé de l'iodhydrate.

La réaction de l'acide iodhydrique sur l'érythrite peut se représenter de la manière suivante :

$$C^8H^{10}O^8 + 7\,HIo = C^8H^8.HIo + 8\,HO + 6\,Io.$$

Dans la notation typique et suivant la théorie de M. Wurtz cette réduction aurait lieu en deux phases distinctes.

L'érythrite dérive du type eau quatre fois condensée $\left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$ dans laquelle 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical tétratomique C^4H^6. La formule est donc

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^4H^6)^{\mathrm{IV}}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4.$$

Par l'action de l'acide iodhydrique il se forme d'abord un tétraiodure du radical C^4H^6,

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^4H^6)^{\mathrm{IV}}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 4\,\mathrm{HIo} = \mathrm{C}^4H^6\mathrm{Io}^4 + \left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4.$$

Le tétraiodure formé réagit ensuite sur une nouvelle quantité d'acide iodhydrique libre et donne

$$\mathrm{C}^4H^6\mathrm{Io}^4 + 3\,\mathrm{HIo} = [(\mathrm{C}^4H^6)^{\mathrm{IV}}H^3]'\mathrm{Io} + 6\mathrm{Io}.$$

Quelle que soit la manière dont l'iodhydrate de butylène soit engendré, comme il constitue le seul produit de la réaction, sa formation conduit à représenter l'érythrite par la formule

$$C^8H^{10}O^8.$$

Le butylène proviendrait du radical C^4H^6 sur lequel se seraient fixés 2 équivalents d'hydrogène de l'acide iodhydrique. On sait qu'une transformation analogue a été réalisée pour la glycérine par M. Simpson (1) qui a démontré que l'iodure d'allyle $C^6H^5\mathrm{Io}$ décomposait l'acide iodhydrique en fixant 2 équivalents d'hydrogène pour donner l'iodure de propyle $C^6H^7\mathrm{Io}$.

D'après la formule $C^8H^{10}O^8$ l'érythrite doit être considérée comme un alcool tétratomique.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 383.

Une autre considération vient à l'appui de cette manière de voir. Les recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que les divers alcools s'unissent aux acides suivant des proportions à peu près fixes et qui dépendent principalement des équivalents. Si l'on fait réagir, par exemple, des équivalents égaux d'un alcool d'atomicité quelconque et d'un acide, la proportion limitée d'acide neutralisé sera comprise en général entre 65 et 70 centièmes du poids total de l'acide.

M. Berthelot a déduit de là un moyen de déterminer l'équivalent d'un alcool lorsqu'il s'agit, par exemple, de choisir entre deux formules dont l'une serait double de la première. Sa méthode consiste à faire réagir sur un équivalent d'acide divers poids de l'alcool et à chercher quel est celui qui donne lieu à une neutralisation d'acide comprise entre 65 et 70 centièmes.

Or, si l'on chauffe un équivalent d'acide acétique avec un poids d'érythrite représenté par la formule

$$C^8H^{10}O^8,$$

on trouve, lorsque la limite est atteinte, que le poids d'acide neutralisé s'élève aux 69 centièmes du poids total de l'acide, ce qui indique que la formule

$$C^8H^{10}O^8$$

représente un équivalent d'érythrite. Si l'on avait répété la même expérience sur les poids d'érythrite représentés par les formules

$$C^4H^5O^4 \quad \text{et} \quad C^{12}H^{15}O^{12},$$

on aurait trouvé pour la proportion d'acide saturé un poids plus faible dans le premier cas et plus fort dans le second cas et voisin de 75 centièmes (1).

---

(1) Berthelot, Sur la diagnose des alcools, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 361.

Butylène, C^8H^8.

Le butylène a été peu étudié jusqu'ici à l'état de liberté ; sa présence a été signalée parmi les produits de décomposition d'un grand nombre de substances organiques par la chaleur (1) ; c'est principalement à l'état de bibromure

$$C^8H^8Br^2$$

qu'il a été séparé des divers carbures d'hydrogène qui se forment en même temps que lui.

Préparation. — On obtient le butylène en décomposant l'iodhydrate de butylène par l'acétate d'argent ou par une solution alcoolique de potasse. L'emploi de l'acétate d'argent offre plus d'avantage parce qu'il permet de préparer en même temps l'acétate de butylène.

On introduit dans un tube en verre vert un peu épais 20 grammes d'acétate d'argent cristallisé ; on effile le tube en entonnoir, et on y verse 20 grammes d'iodhydrate de butylène. On ferme le tube le plus rapidement possible et on l'abandonne à lui-même.

On prépare ainsi un certain nombre de tubes en ayant soin de les fermer immédiatement après l'introduction du liquide (2).

Aussitôt que l'iodhydrate de butylène est en contact avec l'acétate d'argent, ce dernier jaunit par suite de la formation d'iodure d'argent ; la température s'élève au point qu'il est impossible de tenir le tube à la main, et une vive ébullition se manifeste à l'intérieur.

Lorsque les tubes sont refroidis, ce qui a lieu au bout

---

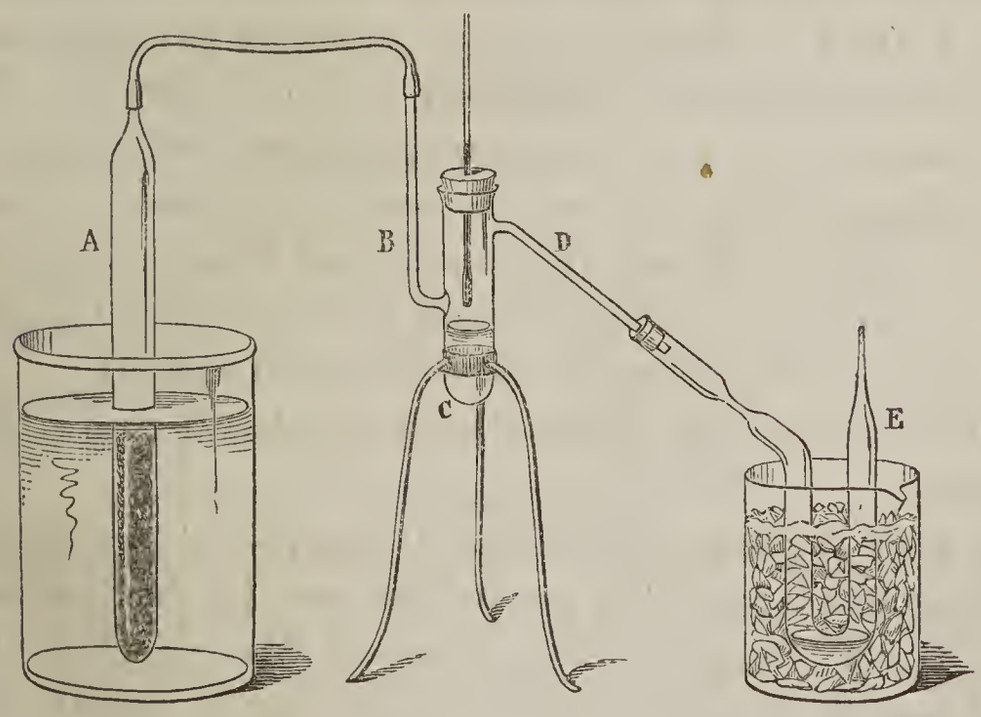
(1) Faraday, *Philosophical Transactions*, 1825, p. 440. — Cahours, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 142. — Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 258. — Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 84. — Berthelot, *Même recueil*, t. LIII, p. 163. — Bouchardat, *Journal de Pharmacie*, t. XXIII, p. 454.

(2) Il faut avoir soin de fermer les tubes en effilant un peu la pointe.

d'une heure ou deux, la réaction est complétement terminée; ils renferment alors un mélange d'acétate de butylène et de butylène.

Pour recueillir ce dernier corps, on plonge les tubes dans un mélange de glace et de sel; on peut alors les ouvrir en brisant la pointe; on fixe sur cette dernière un petit tube de caoutchouc qui communique avec un tube en verre effilé plongeant dans un autre tube refroidi par un mélange de glace et de sel. Il suffit alors de chauffer avec la main le tube qui renferme le butylène, pour que celui-ci distille et vienne se condenser dans le tube récipient; mais comme le butylène se dissout bien dans l'acétate de butylène, il est nécessaire, vers la fin de l'opération, d'élever la température vers 40 ou 50 degrés pour dégager tout le gaz.

On remplit ainsi des petits tubes de $\frac{1}{2}$ à 1 centimètre cube de butylène liquéfié. Lorsqu'on veut le recueillir à l'état de gaz, on refroidit ces tubes, et, lorsqu'ils sont ouverts, la chaleur de la main suffit pour volatiliser complétement le liquide; le gaz est recueilli à l'aide d'un tube abducteur sur l'eau ou sur le mercure.



Pour déterminer le point d'ébullition du butylène, en

évitant les transvasements qui font perdre une si grande quantité de ces produits volatils, voici comment j'ai opéré. Les tubes A renfermant le butylène et l'acétate communiquaient avec un petit récipient BCD plongé dans un mélange réfrigérant et muni d'un thermomètre. Le gaz arrivait par le tube B et se liquéfiait en C; lorsque tout le gaz s'était condensé en C, je fermais avec une pince le caoutchouc; j'enlevais le mélange réfrigérant, et, en chauffant la partie C avec la main, le liquide entrait en ébullition, et sa vapeur, sortant par le tube D, allait se condenser dans des récipients convenablement refroidis E.

Ainsi préparé, le butylène présente les caractères suivants :

Il est gazeux à la température ordinaire.

Il possède une odeur alliacée très-prononcée.

Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau; l'alcool absolu le dissout assez bien, mais c'est dans l'éther qu'il est le plus soluble. La solution éthérée, étendue d'alcool, puis d'eau, laisse dégager le gaz avec une effervescence extrêmement vive.

Il est facilement liquéfiable par le froid; il se présente sous l'état d'un liquide incolore, possédant la même odeur que le gaz. Son point d'ébullition est de + 3 degrés.

Soumis à la basse température produite dans le vide par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il prend l'état solide. Il forme alors une masse blanche, confusément cristallisée, et qui se liquéfie avec une grande rapidité aussitôt qu'elle est retirée du mélange réfrigérant.

Il brûle avec une flamme rouge bordée de bleu et fuligineuse.

L'acide acétique cristallisable l'absorbe en assez grande proportion; il ne paraît pas former avec lui de combinaison définie; une partie du gaz devient libre par l'addition de l'eau. M. Berthelot a déjà observé que le propylène se comporte d'une manière analogue avec l'acide acétique.

L'acide sulfurique concentré dissout totalement le butylène en se colorant en jaune. La liqueur, étendue d'une quantité d'eau suffisante, se trouble, et il se sépare un liquide moins dense, doué d'une odeur agréable et qui se rassemble à la surface.

Lorsqu'on fait passer du butylène dans une solution saturée à 0 degré d'acide iodhydrique, il est rapidement absorbé, et il se produit de l'iodhydrate de butylène C^8H^8HIo bouillant à 118 degrés, et dont j'ai donné plus haut la composition.

Le brome le dissout complétement en dégageant beaucoup de chaleur. En traitant le produit de la réaction par une solution de potasse, lavant et desséchant sur le chlorure de calcium, j'ai obtenu un liquide incolore doué d'une odeur aromatique et bouillant intégralement à la température de 158 degrés. Ce liquide constitue d'ailleurs le seul produit de la réaction.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr},164$ de matière ont donné 0,135 d'acide carbonique et 0,061 d'eau.

II. $0^{gr},260$ de matière ont donné 0,211 d'acide carbonique et 0,095 d'eau.

III. $0^{gr},332$ de matière ont donné 0,580 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^8H^8Br^2$.
Carbone.	22,4	22,2		22,3
Hydrogène.	4,1	4,1		3,7
Brome.			74,3	74,0

Acétate de butylène, $C^{12}H^{12}O^4$.

Préparation. — L'acétate de butylène reste mélangé avec l'iodure d'argent dans les tubes où l'on a fait réagir l'iodhydrate de butylène sur l'acétate d'argent. Après avoir retiré le butylène, on fait tomber le contenu de chaque

tube dans une cornue tubulée et l'on distille. Le produit de la distillation est agité avec de l'eau légèrement alcaline; il se sépare un liquide moins dense, qu'on lave avec un peu d'eau froide, et qu'on sèche sur le chlorure de calcium fondu. Ce liquide est l'acétate de butylène.

L'acétate de butylène est incolore, doué d'une odeur aromatique agréable et pénétrante, mais complétement différente de l'odeur de fruits si accentuée de l'acétate de butyle.

Il bout de 111 à 113 degrés sous la pression extérieure. A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

$0^{gr},292$ de matière ont donné 0,658 d'acide carbonique et 0,287 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	$C^{12}H^{12}O^{4}$.
Carbone.....	61,5	62,1
Hydrogène.....	10,9	10,3

Hydrate de butylène, $C^{8}H^{10}O^{2}$.

Préparation. — J'ai préparé ce composé par deux méthodes différentes :

1° On introduit dans des tubes de verre de l'iodhydrate de butylène avec la quantité d'oxyde d'argent précipité humide nécessaire pour le décomposer. Les tubes étant fermés, la formation d'iodure d'argent a lieu, mais lentement; il est nécessaire de chauffer au bain-marie pendant quelque temps pour achever la réaction. On refroidit les tubes dans un mélange réfrigérant avant de les ouvrir; lorsqu'ils sont ouverts, on peut, en les chauffant légèrement, en extraire d'abord du butylène; puis le résidu est introduit dans une cornue en verre, et l'on distille en refroidissant bien le récipient. Il passe avec l'eau un liquide moins dense qui surnage, en même temps qu'il se dégage une certaine quantité de butylène retenu en dissolution dans

le liquide, et qui rend la condensation des vapeurs plus difficile. Le liquide séparé de l'eau est desséché sur du chlorure de calcium. Lorsqu'on le distille au thermomètre, on remarque d'abord qu'il paraît bouillir sans que rien se condense dans le récipient. Cet effet est dû au butylène resté encore en dissolution, et qui est retenu avec une grande force par le liquide. L'ébullition commence vers 95 degrés, et la température s'élève à la fin vers 120 degrés; on recueille ce qui passe de 95 à 100 degrés; ce produit constitue de l'hydrate de butylène presque pur. A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0gr,212 de matière ont donné 0,508 d'acide carbonique et 0,255 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

		Calcul
Carbone.....	65,3	64,9
Hydrogène.....	13,4	13,5

L'analyse du produit, bouillant de 105 à 110 degrés, a donné les nombres suivants :

0gr,209 de matière ont donné 0,540 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

Carbone.....	70,5
Hydrogène.....	14,0

La présence de ces produits plus riches en carbone explique l'excès de carbone trouvé dans l'analyse de l'hydrate de butylène. Je n'ai pas eu à ma disposition une quantité de matière suffisante pour la purifier convenablement par des rectifications répétées. En effet, lorsqu'on traite l'iodhydrate de butylène par l'oxyde d'argent, une grande partie du produit se transforme en butylène qui se dégage; une autre partie du butylène se dégage pendant la distillation.

en entraînant probablement une partie des vapeurs d'hydrate de butylène, de sorte qu'en opérant même sur des proportions considérables d'iodhydrate, on arrive en résumé à un rendement très-faible en alcool.

2° La saponification de l'acétate de butylène par la potasse constitue le meilleur mode de préparation de l'hydrate de butylène.

On introduit l'acétate avec une solution concentrée de potasse dans des tubes fermés, et on les chauffe à 100 degrés pendant trente heures environ en ayant soin de les agiter souvent. La liqueur jaunit un peu pendant l'opération. Lorsqu'on ouvre les tubes, il ne se dégage aucun gaz. On enlève avec une pipette le liquide qui surnage et qui est l'hydrate de butylène; on distille ensuite les liqueurs potassiques de manière à recueillir le cinquième environ de leur volume; on sépare ainsi une certaine quantité d'hydrate de butylène retenu en dissolution. Le produit est lavé avec un peu d'eau saturée de carbonate de potasse et desséché sur du carbonate de potasse récemment fondu. On distille ensuite avec un petit fragment de sodium pour enlever les dernières traces d'humidité.

L'hydrate de butylène ainsi obtenu est un liquide incolore possédant une odeur forte tout à fait différente de celle de l'acétate. Sa saveur est brûlante.

Il est notablement soluble dans l'eau; on doit donc éviter de le laver avec de l'eau pure.

Le carbonate de potasse le sépare de la solution aqueuse. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Sa densité à 0 degré est 0,85. Il bout sous la pression ordinaire de 96 à 98 degrés.

Il est combustible et brûle avec une flamme assez éclairante.

Il dissout le chlorure de calcium.

Il absorbe le gaz iodhydrique avec élévation de température; par l'addition de l'eau, il se sépare un liquide hui-

leux, possédant la même odeur et la même propriété que l'iodhydrate de butylène ; cet iodhydrate au contact de l'acétate d'argent se dédouble en butylène et en acétate de butylène. L'expérience se fait facilement avec le tube recourbé ABC ; on introduit en ABC l'acétate d'argent, et

après avoir versé l'iodhydrate, on bouche l'extrémité B avec le doigt, et l'on chauffe très-légèrement ; le butylène se dégage et peut être enflammé à l'extrémité effilée du tube.

L'alcool butylique de fermentation traité de la même manière donne un iodure identique à l'iodure de butyle, et qui ne réagit que lentement sur l'acétate d'argent sans donner de traces de butylène.

Le brome attaque l'hydrate de butylène avec énergie à la température ordinaire. Si l'on opère à une basse température, on obtient un liquide plus dense que l'eau, irritant fortement les yeux, qui commence à bouillir vers 110 degrés; le thermomètre monte ensuite jusqu'à 158 degrés.

Chauffé dans des tubes clos pendant quatre à cinq heures à 250 degrés, il s'est séparé en butylène et en eau. Le volume de l'eau est très-faible relativement à celui du butylène. Cette eau renferme une certaine quantité d'hydrate non décomposé et quelquefois un peu d'acide acétique, lorsque l'hydrate n'a pas été complétement séparé de l'acétate. En ouvrant les tubes dans la glace et les chauffant ensuite avec la main, j'ai isolé le butylène dont j'ai constaté toutes les propriétés.

On voit, par ce qui précède, que l'hydrate de butylène présente avec l'alcool butylique des différences analogues à celles que M. Wurtz a signalées le premier entre l'alcool

amylique et l'hydrate d'amylène. Il est intéressant de remarquer que les points d'ébullition de l'hydrate de butylène et de l'alcool butylique sont beaucoup plus rapprochés que ceux de l'hydrate d'amylène et de l'alcool butylique.

$0^{gr},220$ de matière ont donné 0,519 d'acide carbonique et 0,275 d'eau.

Ce qui donne :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	64,33	64,86
Hydrogène.....	13,88	13,51

SUR LE RÔLE QUE JOUE L'ÉRYTHRITE DANS LES PRINCIPES IMMÉDIATS DE CERTAINS LICHENS.

Les premières idées théoriques sur ce sujet sont dues à M. Berthelot. Après avoir constaté la manière dont l'érythrite se comporte dans ses réactions vis-à-vis des acides oxygénés, il en conclut que ce corps jouait dans ces combinaisons le rôle d'un alcool polyatomique. Il fut conduit dès lors à assimiler l'érythrine ou acide érythrique à un éther composé provenant de l'action de l'acide orsellique sur l'érythrite.

En effet, l'érythrine peut se représenter par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{20}}_{\text{Érythrine.}} = C^{8}H^{10}O^{8} + \underbrace{2\,C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide orsellique.}} - 4\,HO.$$

Elle constituerait dans cette hypothèse l'érythrite diorsellique.

Cette formule exigerait en centièmes :

Carbone.....	56,87
Hydrogène....	5,2

M. Stenhouse a trouvé :

Carbone.....	56,98
Hydrogène....	5,5

Cette manière de voir est donc conforme aux résultats de l'analyse.

En faisant agir sur le produit précédent une solution d'eau de baryte, M. Stenhouse a obtenu un produit très-curieux qu'il a appelé *picroérythrine* et qui peut être considéré comme de l'érythrite unie à 1 équivalent d'acide orsellique moins 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} = C^{8}H^{10}O^{8} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide orsellique.}} - 2HO$$

Cette formule exigerait :

Carbone.....	52,94
Hydrogène....	5,91

M. Stenhouse a trouvé :

Carbone.....	53,15
Hydrogène....	6,0

Dans cette réaction on peut isoler l'acide orsellique qui s'est uni à la baryte. La picroérythrine serait donc de l'érythrite monorsellique.

Cette constitution des principes des lichens permet d'expliquer de la manière la plus simple les diverses réactions qu'ils présentent au contact des bases. En effet, sous l'influence des bases, l'érythrine se dédouble en érythrite et en acide orsellique ; elle subit donc un dédoublement comparable à celui qui résulte de la saponification des corps gras. A la vérité on ne peut pas isoler ainsi l'acide orsellique, mais cela tient à l'extrême facilité avec laquelle il abandonne son acide carbonique en présence des bases, pour se transformer en orcine

$$C^{16}H^{8}O^{8} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}}.$$

L'eau seule peut opérer ce dédoublement de l'érythrine, surtout si l'on opère sous pression, comme je l'ai vérifié au moyen de l'appareil que j'ai décrit plus haut.

Il n'est question ici que des lichens tels que les *Roccella fuciformis, Montagnei, etc.*, qui donnent l'érythrine.

L'érythrine se dédouble donc à la manière des éthers composés et dans les mêmes circonstances.

Dans un travail publié en 1862 (1), M. Stenhouse rappelle qu'il a montré, dès 1848, que l'éthylérythrine, ou éther érythrique, soumise à l'ébullition en présence d'une solution aqueuse de baryte ou de potasse, donne de l'alcool, de l'érythrite et de l'orcine.

Dans les mêmes circonstances, l'acide lécanorique (principe colorable de divers lichens du genre *Lecanora, etc.*), ne donne que de l'orcine. Mais lorsqu'on fait bouillir son éther avec de la chaux ou un alcali, il se forme, suivant M. Stenhouse, indépendamment de l'orcine, de l'érythrite $C^8 H^{10} O^8$. Le groupe éthylique de l'éther lécanorique ou alpha-orsellique paraît donc jouer un certain rôle dans la production de l'érythrite. Si l'on remplace l'éthyle par du méthyle, et si on soumet à l'action des alcalis l'éther méthyllécanorique, on n'obtient que de l'orcine et pas trace d'un composé analogue à l'érythrite.

Les résultats des expériences de M. Stenhouse me semblent en désaccord avec toutes les réactions présentées par les acides érythrique et lécanorique.

En effet, les principes immédiats des lichens (2) peuvent se rapporter à deux types bien distincts : l'un, l'acide érythrique ou érythrine, et qui se dédouble sous l'influence prolongée des bases en érythrite, en orcine et en acide carbonique; l'autre, qui est l'acide lécanorique ou orsellique, et qui, au contact des bases, ne donne que de l'a-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263, 3 octobre 1862.

(2) Des lichens à orseille.

cide carbonique ou de l'orcine, sans trace d'érythrite.

Or, l'érythrine ou acide érythrique, qui est le seul principe susceptible de fournir l'érythrite, donne, lorsqu'on le décompose par la chaux d'après la méthode indiquée au commencement de ce travail, de l'orcine et de l'érythrite qui sont dans des proportions rigoureusement constantes et qui se rapprochent beaucoup de celles qu'indique la formule de l'érythrine $C^{40}H^{22}O^{20}$ (1). De plus, j'ai traité l'érythrine par l'acide iodhydrique concentré, et j'ai obtenu entre autres produits de l'iodhydrate de butylène; or, on sait que, dans les réactions auxquelles on soumet les éthers composés, on trouve parmi les produits de décomposition ceux qui proviennent des éléments constitutifs de l'éther composé, comme si ces éléments étaient isolés. Ainsi M. Lautemann (2) a démontré que l'acide iodhydrique concentré transformait l'essence de *Gaultheria procumbens* en acide salicylique et en iodure de méthyle. D'autre part, l'acide lécanorique (extrait du *Lecanora tartarea*, *Variolaria*, *etc.*) ne donne, lorsqu'on le traite par la chaux, aucune trace d'érythrite, et ne fournit pas d'iodhydrate de butylène avec l'acide iodhydrique. Ces faits me semblent bien prouver que la constitution de l'érythrine ou acide érythrique est analogue à celle des éthers composés, des corps gras par exemple, et que l'érythrite y préexiste par ses éléments au même titre que l'alcool méthylique dans l'essence de *Gaultheria* et que la glycérine dans les corps gras.

---

(1) La théorie indique : orcine, 67,02; érythrite, 32,98. J'ai trouvé : orcine, 69,7; érythrite, 30,3. L'érythrite est calculée par différence; et comme l'orcine contient toujours un peu d'eau et de matière colorante, on s'explique ainsi la différence obtenue.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 13 (nouvelle série, t. XLIX), janvier 1863. — *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, 1863, p. 263.

SUR LES ALLIAGES D'ARGENT ET DE ZINC;

PAR M. EUG. PELIGOT.

La rareté toujours croissante des monnaies d'argent, par suite de la plus-value que ce métal a acquise depuis la découverte des mines d'or de la Californie et de l'Australie, a rendu nécessaire le remaniement partiel de notre système monétaire. On sait qu'il est question de fabriquer au titre de 835 millièmes des monnaies d'argent divisionnaires (1). La différence de 65 millièmes, qui représente environ 7 pour 100 du poids du métal précieux, aurait pour résultat de compenser l'écart qui existe en partie ou qui pourrait exister entre la valeur nominale et la valeur intrinsèque de ces monnaies.

Les études qui ont été faites sur les propriétés du nouvel alliage monétaire, formé de 835 parties d'argent et de 165 parties de cuivre, ont établi que sa fabrication ne présente aucune difficulté. Sa malléabilité est à peu près la même que celle de l'alliage actuel. Si sa couleur est un peu plus jaunâtre, la différence ne peut être constatée que par des moyens de comparaison très-délicats. Il présente, à la vérité, le phénomène de la liquation d'une façon plus marquée encore que l'alliage à 900 millièmes, mais avec une tolérance de titre un peu plus large, qui ne serait encore que de 3 millièmes au-dessus et au-dessous du titre légal, au lieu des 2 millièmes actuellement en vigueur pour les monnaies à 900 millièmes; les refontes, occasionnées presque toujours, pour les monnaies d'argent, par les effets de la liquation, seront comme aujourd'hui fort peu fréquentes.

Néanmoins, en étendant les études que j'ai dû faire, comme chef du laboratoire des essais de la Monnaie, sur l'alliage

(1) Ce travail a été lu à l'Académie des Sciences le 11 avril 1864. Des pièces de 50 centimes au titre de 835 sont actuellement dans la circulation.

projeté, je me suis demandé si l'introduction d'un troisième métal, le zinc, dans les divers alliages d'argent, ou même si la substitution du zinc au cuivre dans ces alliages n'aurait pas pour résultat de les rendre plus homogènes, tout en leur conservant les qualités précieuses qui les font employer depuis si longtemps. C'est ce qui m'a conduit à exécuter les expériences qui font l'objet de cette Note. Je n'ai pas besoin de faire remarquer que ces expériences ont un caractère purement scientifique. Elles n'ont nullement pour objet d'entraver, même de la façon la plus indirecte, les mesures proposées par l'administration. En matière de monnaie, une innovation quelconque, si légère qu'elle soit, ne peut être proposée qu'autant qu'elle s'appuie sur des faits connus et qu'elle a reçu par avance la sanction de l'opinion publique. Aussi ai-je pensé que je devais présenter ce travail à l'Académie afin que ses résultats, entrant ainsi dans la circulation, puissent être discutés et contrôlés au point de vue des applications qu'ils peuvent recevoir ultérieurement.

Bien que l'idée de faire entrer le zinc dans les alliages d'argent soit bien simple, aujourd'hui surtout qu'on sait combien ce métal est propre à la préparation de produits similaires, je n'ai trouvé nulle part la trace de tentatives faites dans cette direction. L'habitude qu'on a de considérer comme immuable la nature des alliages d'argent et de cuivre, dont la composition est fixée et circonscrite par la loi, est peut-être la cause de cette particularité ; les indications sommaires qu'on trouve dans les auteurs sur ce sujet ne sont pas d'ailleurs de nature à provoquer des études entreprises dans cette voie : ainsi Berzélius, dans son *Traité de Chimie,* mentionne l'argent et le zinc comme formant une masse métallique cassante et à grain fin ; d'après le *Dictionnaire des Arts et Manufactures,* « l'argent et le zinc se combinent facilement. Composés cassants, blancs bleuâtres ; texture grenue à grain fin ; sans emploi. »

J'ai étudié :

1° Les alliages d'argent, aux titres légaux, dans lesquels le zinc remplace toût le cuivre ;

2° Les alliages d'argent, aux mêmes titres légaux, dans lesquels une partie du cuivre est remplacée par le zinc ;

3° Quelques alliages atomiques formés par ce dernier métal et l'argent.

Chacune de ces matières a été fondue dans les mêmes conditions, coulée dans la même lingotière, transformée en lame de même dimension. Enfin les prises d'essais ont été faites symétriquement aux mêmes endroits de la lame.

La préparation de ces alliages est facile. Après avoir fondu l'argent ou l'alliage de cuivre et d'argent, on retire le creuset du feu et on y introduit le zinc enveloppé dans un morceau de papier. On brasse avec une tige de fer la matière restée liquide, et on la coule dans une lingotière préalablement chauffée.

Une petite quantité de zinc se volatilise et brûle à l'air au moment où la combinaison s'effectue. Aussi convient-il de forcer un peu le poids de ce métal, ainsi qu'on le fait pour tous les alliages dont il est l'un des éléments constituants. L'expérience apprend bien vite à connaître dans quelle proportion ce poids doit être augmenté.

L'alliage est coulé dans une lingotière verticale en fer, en deux parties, dont les rebords sont joints par un anneau avec vis de pression. La plaque métallique qu'on obtient ainsi se trouve fabriquée dans les mêmes conditions que les lames monétaires, bien que ses dimensions soient moindres. Elle a 13 centimètres de longueur sur 14 centimètres de largeur. Son épaisseur est de 5 millimètres. Avec le bourrelet supérieur formant masselotte, elle pèse environ 1 kilogramme.

Les alliages d'argent au titre légal, dans lesquels la totalité ou une partie du cuivre se trouve remplacée par le zinc, sont doués d'une remarquable malléabilité. En effet,

chacune des plaques dont je viens de parler a été coupée en deux parties égales dans le sens de sa longueur ; l'une des nouvelles plaques a été ensuite laminée et transformée, sans subir de recuit, en une lame de 58 centimètres de longueur et de 1 millimètre d'épaisseur, en conservant sa largeur primitive, soit 7 centimètres ; aucune d'elles n'a été déchirée ni même gercée par le laminage.

Les prises d'essais, sous forme de rondelles du diamètre et du poids des pièces de 1 franc, ont été faites aux mêmes points, savoir :

Tête de la lame.....	n° 1.....	bord.
	n° 2.....	centre.
Milieu de lame.....	n° 3.....	bord.
	n° 4.....	centre.
Pied de la lame.....	n° 5.....	bord.
	n° 6.....	centre.

Les centres n°s 2, 4 et 6 ont été prélevés sur le même plan horizontal que les bords : ils proviennent par conséquent du milieu de la plaque primitive avant qu'elle eût été coupée et qu'une des parties eût été laminée. Comme dans les alliages d'argent les parties symétriques présentent le même titre, il était superflu de déterminer la composition de la partie restante.

Les essais ont été faits par le procédé de la voie humide dont l'emploi n'offre pour ces alliages aucune difficulté.

Le tableau qui suit fait connaître la composition de ces alliages :

ALLIAGES D'ARGENT ET DE ZINC
correspondant

au 1er titre : orfévrerie, médailles, etc.		à l'alliage monétaire.		au 2e titre : bijoux, etc.	
Argent.....	950	Argent.....	900	Argent.....	800
Zinc.....	50	Zinc.....	100	Zinc.....	200
	1000		1000		1000

TITRES TROUVÉS EN MILLIÈMES.

N° 1.....	951,4	N° 1.....	904,9	N° 1.....	800,8
2.....	952,4	2.....	903,6	2.....	800,8
3.....	952,0	3.....	904,7	3.....	800,3
4.....	951,8	4.....	904,7	4.....	801,6
5.....	951,7	5.....	903,8	5.....	801,0
6.....	951,9	6.....	905,0	6.....	800,8

ALLIAGES TERNAIRES
correspondant

au titre monétaire.		au 2e titre.		avec l'alliage à 900°.	
Argent.....	900	Argent.....	800	Argent.....	835
Cuivre.....	50	Cuivre.....	100	Cuivre.....	93
Zinc.....	50	Zinc.....	100	Zinc.....	72
	1000		1000		1000

TITRES TROUVÉS EN MILLIÈMES.

N° 1.....	901,9	N° 1.....	805,8	N° 1.....	837,7
2.....	902,6	2.....	804,8	2.....	837,2
3.....	902,8	3.....	805,8	3.....	837,2
4.....	903,0	4.....	804,8	4.....	837,7
5.....	901,0	5.....	804,8	5.....	837,5
6.....	902,1	6.....	802,3	6.....	837,7

On voit par l'inspection de ce tableau, dans lequel les numéros d'ordre indiquent les titres des parties de chaque lame spécifiées ci-dessus, que ces alliages présentent une homogénéité remarquable qui permettrait de les utiliser dans les mêmes conditions que les alliages de cuivre et d'argent. Les écarts de titres pour les différentes parties de la même lame sont insignifiants ; ils dépassent rarement 1 millième.

Les titres pris dans leur ensemble sont généralement un peu plus élevés que ceux que je cherchais à produire. C'est la conséquence du manque d'habitude pour doser avec exactitude l'excès de zinc qu'il convient d'ajouter en raison de la perte due à la volatilité de ce métal. Cet écart vient aussi de ce que plusieurs de ces alliages ont été fabriqués, non pas avec des métaux neufs, mais avec les mêmes matières refondues et additionnées de zinc ou d'argent. Il eût été bien facile assurément d'arriver à une composition plus rigoureuse ; mais cette précision était inutile à chercher pour le but que je me proposais d'atteindre.

Ces divers alliages ont une belle couleur blanche. Comparée à celle des alliages de cuivre contenant la même quantité d'argent, il m'a semblé que l'alliage ternaire à 835 millièmes est au moins aussi blanc que l'alliage monétaire à 900 millièmes. Il a, par conséquent, plus de blancheur que celui qui est proposé pour faire les nouvelles monnaies.

L'alliage ternaire au deuxième titre est également plus beau que l'alliage actuel à 800 millièmes. Pour les alliages binaires d'argent et de zinc, leur teinte est peut-être un peu plus jaunâtre que celle de l'argent pur. Il faut, dans ce dernier cas, beaucoup d'habitude et d'attention pour apprécier ces différences.

La fusibilité de ces nouveaux alliages est notablement plus grande que celle des alliages d'argent et de cuivre. Ils sont très-sonores, très-élastiques. Quand l'action trop prolongée du laminoir les a rendus cassants, le recuit leur restitue immédiatement une grande malléabilité.

L'étude des alliages atomiques ne m'a pas conduit à des résultats bien dignes d'attention. Avec équivalents égaux d'argent et de zinc, soit 765 d'argent et 235 de zinc, et avec 2 équivalents d'argent pour 1 de zinc, on a des produits assez malléables, tandis que les composés $Ag + 2Zn$ et $2Ag + 3Zn$ sont trop cassants pour être laminés.

Un intérêt d'actualité m'a conduit à préparer et à étudier l'alliage composé de :

Argent	835
Cuivre	93
Zinc	72
	1000

Il suffit, pour l'obtenir, d'ajouter 78 grammes de zinc environ par kilogramme de monnaie actuelle.

Si la manière la plus économique de fabriquer de nouvelles monnaies consiste à utiliser les anciennes, en les refondant, soit pour en modifier le titre ou le poids, soit pour remplacer celles dont la vétusté a fait disparaître les empreintes, l'emploi de cet alliage présenterait plusieurs avantages : il procurerait à l'État une économie sensible, le prix du zinc n'étant guère que le cinquième de celui du cuivre qu'il remplacerait, et cela sans diminuer d'une façon appréciable la valeur d'une monnaie d'appoint destinée à être répartie entre un très-grand nombre de mains; de plus, il introduirait dans la circulation des pièces aussi belles, aussi blanches que celles qu'il est question de remplacer; la conservation de ces pièces serait aussi bonne probablement, et leur homogénéité comme titre ne laisserait rien à désirer. Ce ne sont là, d'ailleurs, que des prévisions; des expériences plus nombreuses permettraient seules de décider ultérieurement si elles sont fondées.

Je puis être un peu moins réservé à l'égard de la conservation des autres alliages binaires et ternaires, comparée à celle des produits de même titre employés pour fabriquer

l'orfévrerie ou la bijouterie. Les alliages contenant du zinc noircissent beaucoup moins sous l'influence de l'acide sulfhydrique et des composés sulfurés que l'air contient accidentellement. Le cuivre, en effet, paraît avoir une influence considérable sur l'altération des alliages ordinaires, altération due essentiellement à la production des sulfures de cuivre et d'argent. Aussi les objets au deuxième titre, tels que les bijoux d'argent, noircissent plus vite que les pièces d'orfévrerie au premier titre. L'affinité du soufre pour le zinc étant très-faible et le sulfure formé par ce métal étant, en outre, incolore, l'alliage formé de 800 d'argent et 200 de zinc conserve sa blancheur et son éclat dans des dissolutions de polysulfures dans lesquelles noircissent rapidement les alliages légaux d'argent et de cuivre et même l'argent à l'état de pureté. C'est, au point de vue des applications industrielles, une propriété des plus importantes. On sait, en effet, combien la fabrication des objets en argent se trouve entravée par cette altération, qui enlève si vite à ce métal deux de ses plus précieuses qualités : l'éclat et la blancheur. Une lame d'argent et de zinc subit même de la part de l'air, sous le rapport de la sulfuration, une altération d'autant moindre que son titre est plus bas.

L'absence du vert-de-gris formé par le contact des liqueurs acides peut offrir aussi un certain intérêt. L'alliage à 800 et 200 de cuivre, mouillé de vinaigre, donne bientôt, comme on sait, une dissolution d'acétate de cuivre. Avec l'alliage zincifère correspondant, on a, il est vrai, un liquide qui n'est pas exempt de zinc; mais on s'accorde généralement à considérer les sels de ce dernier métal, quand ils sont en faible quantité, comme étant moins vénéneux que les composés cuivriques.

Je dois faire observer, en terminant ce travail, que l'introduction du zinc dans les monnaies ne serait pas un fait aussi nouveau qu'il peut paraître au premier abord. Nos

monnaies de cuivre contiennent 1 pour 100 de zinc, et cette faible quantité a suffi pour leur donner des qualités que n'ont ni les monnaies de cuivre rouge ni celles qui ne contiennent que du cuivre et de l'étain. Enfin, les petites monnaies suisses qui ont été fabriquées à Paris, il y a quelques années, renferment du zinc associé au cuivre, au nickel et à l'argent.

TRANSFORMATION DE L'ALDÉHYDE EN ALCOOL;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

On sait que certains corps organiques non saturés d'hydrogène peuvent fixer directement cet élément. M. Zinin a montré le premier que le benzile $C^{14}H^{10}O^2$, lorsqu'on le met en contact avec de l'acide acétique et de la limaille de fer, fixe H^2 et se convertit en benzoïne $C^{14}H^{12}O^2$ (1). M. Kekulé a réussi à fixer directement de l'hydrogène sur l'acide fumarique $C^4H^4O^4$ qui se transforme ainsi en acide succinique $C^4H^6O^4$ (2). J'ai moi-même réussi à convertir l'oxyde d'éthylène C^2H^4O en alcool C^2H^6O (3). Comme M. Kekulé, je me suis servi de l'amalgame de sodium réactif que M. Melsens avait employé autrefois pour effectuer des substitutions inverses. J'ai mentionné, à l'occasion de mes expériences sur l'oxyde d'éthylène, une tentative infructueuse que j'avais faite antérieurement (en 1856) pour transformer l'aldéhyde, l'isomère de l'oxyde d'éthylène, en alcool par l'action de l'hydrogène, tel qu'il se dégage d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique étendu.

Cet insuccès devait me surprendre, en présence des ré-

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 68. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 373.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 319.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 280.

sultats positifs obtenus avec l'oxyde d'éthylène ; car les relations de l'aldéhyde avec l'alcool sont certainement plus étroites que celles de l'oxyde d'éthylène avec l'alcool. Craignant donc une erreur dans mes premières expériences avec l'aldéhyde, je les ai répétées : le résultat a été le même.

On a ajouté 5 grammes d'aldéhyde pure à du zinc et à de l'acide sulfurique étendu, placés dans un matras. Celui-ci était entouré de glace et portait un tube de dégagement à deux angles droits. La branche la plus longue de ce tube plongeait dans une éprouvette pleine de mercure, disposition qui avait pour but d'augmenter la pression. Le lendemain la solution exhalait encore une forte odeur d'aldéhyde. On a soumis le liquide à la distillation, en recevant les produits dans un récipient bien refroidi et en arrêtant l'opération après que le thermomètre se fut maintenu pendant quelque temps à 100 degrés et au-dessus. Le liquide distillé ayant été rectifié, il a passé, avant 40 degrés, 2 $\frac{1}{2}$ grammes d'aldéhyde. Ce qui restait a été mélangé avec du carbonate de potasse sec qui a déterminé la séparation d'une couche d'un liquide léger, peu abondant, et exhalant encore une forte odeur d'aldéhyde. Mis en contact avec la potasse caustique ce liquide a formé de la résine d'aldéhyde. On n'a pu en séparer par la distillation qu'une trace d'un liquide possédant le point d'ébullition de l'alcool, mais non pas son odeur. En conséquence, sans pouvoir affirmer qu'il ne se forme pas d'alcool dans cette circonstance, je tiens pour certain qu'il ne peut s'en former que des traces. Le résultat a été le même lorsqu'on a substitué de l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique. Le liquide mentionné en dernier lieu était, peut-être, un peu plus abondant ; mais la quantité, insuffisante pour une analyse, ne s'élevait pas à la vingtième partie de l'aldéhyde retrouvée. Mêlé à de l'acide sulfurique concentré, ce liquide s'est échauffé. Mais le mélange a noirci immédiatement en s'épaississant.

Je n'ai pas mieux réussi à transformer l'alcool en aldéhyde en remplaçant, dans les expériences précédentes, le fer par le zinc, ou par un amalgame de zinc riche en zinc.

Au contraire, avec l'amalgame de sodium, il est facile de convertir l'aldéhyde en alcool. L'expérience réussit dans les plus mauvaises conditions, c'est-à-dire en mettant simplement une solution aqueuse et étendue d'aldéhyde en contact avec de l'amalgame de sodium. L'hydrate de sodium formé dans ce cas résinifie une portion de l'aldéhyde ; mais une autre portion de ce corps se convertit en alcool.

La quantité d'alcool formée est notable, lorsqu'on a soin d'ajouter à la liqueur convenablement refroidie de l'acide chlorhydrique, par petites portions, de manière que le liquide conserve toujours une légère réaction acide.

La réaction terminée, si l'on soumet le produit à la dessiccation, on ne retrouve plus une trace d'aldéhyde, mais on peut séparer, à l'aide du carbonate de potasse sec, des premiers produits qui ont passé, une couche d'un liquide qui renferme une quantité notable d'alcool. Celui-ci passe d'abord lorsqu'on rectifie le produit ; mais à la fin le thermomètre s'élève peu à peu au-dessus de 90 degrés, et il reste une petite quantité d'un liquide offrant l'odeur et la saveur de l'acraldéhyde que M. Bauer a obtenue en traitant le glycol par le chlorure de zinc, ou du corps obtenu par M. Lieben par l'action de certains sels sur l'aldéhyde.

L'alcool obtenu dans cette circonstance a été purifié par distillation sur du carbonate de potasse, et finalement sur la baryte caustique. Il possédait exactement l'odeur et le point d'ébullition de l'alcool ordinaire. Traité par le potassium, il a laissé dégager de l'hydrogène et a donné de l'éthylate de potassium. Comme l'analyse de cet alcool n'a pas donné des résultats parfaitement corrects, on l'a transformé en iodure d'éthyle. Celui-ci a passé à la distillation entre 72 et 73 et a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},422$ de matière ont donné 0,130 d'eau et 0,228 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	14,73	C^2....	15,38
Hydrogène.....	3,42	H^5....	3,20
Iode.....	»	I.....	81,42
			100,00

Mis en contact avec l'éthylate de potassium qui avait été obtenu avec une portion de l'alcool, cet iodure d'éthyle a donné de l'iodure de potassium et de l'éther.

Il ne reste donc aucun doute concernant le fait de la formation de l'alcool par la fixation sur les éléments de l'aldéhyde de l'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium. Pourquoi cette même transformation ne s'accomplit-elle pas sous l'influence de l'hydrogène mis en liberté par le zinc ou par le fer ? C'est une question qu'il paraît difficile de résoudre. Dans tous les cas, cette différence n'est point due à l'état d'acidité ou d'alcalinité de la liqueur, puisque la transformation de l'aldéhyde en alcool s'accomplit aussi bien dans le sein d'un liquide alcalin qu'en présence d'un excès d'acide.

TRANSFORMATION DU VALÉRAL EN ALCOOL AMYLIQUE;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

On sait par les expériences de M. Friedel que l'aldéhyde amylique obtenue par l'oxydation de l'alcool amylique, se convertit en alcool amylique sous l'influence de l'hydrogène naissant. D'un autre côté, le même chimiste a démontré que l'acétone en fixant de l'hydrogène donne le pseudo-alcool propylique. Il m'a donc paru intéressant de recher-

cher si le valéral obtenu par la distillation du valérate de baryum donnerait, en fixant de l'hydrogène, l'alcool ou le pseudo-alcool amylique (hydrate d'amylène).

J'ai préparé du valéral en distillant un mélange en proportions équivalentes de formiate et de valérate de baryum. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, j'ai séparé une certaine quantité de valéral bouillant de 108 à 110 degrés. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},284$ de matière ont donné 0,305 d'eau et 0,723 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	$C^5H^{10}O$.
Carbone.....	69,43	69,74
Hydrogène....	11,92	11,63

Ce valéral a été soumis pendant quinze jours à l'action de l'amalgame de sodium auquel on ajoutait de temps en temps de petites quantités d'eau. Le tout ayant été distillé, au bout de ce temps, on a pu recueillir une petite quantité d'un liquide passant de 128 à 130 degrés et qui offrait l'odeur caractéristique et, à peu de chose près, la composition de l'alcool amylique.

$0^{gr},206$ de matière ont donné 0,248 d'eau et 0,518 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.....	68,59	68,18
Hydrogène....	13,36	13,63
Oxygène.....	»	18,19
		100,00

Ce liquide s'est mélangé avec l'acide sulfurique en s'échauffant et en formant une liqueur jaune. Celle-ci

ayant été mélangée avec de l'eau et saturée par la baryte, on a pu obtenir une petite quantité de sulfamylate de baryte cristallisé.

Il résulte de ces expériences que le produit qui se forme par l'hydrogénation du valéral n'est pas l'hydrate de butylène ou pseudo-alcool amylique, car on sait que ce corps bout à 104 degrés et se déshydrate très-facilement sous l'influence de l'acide sulfurique, en se transformant en carbures polymériques de l'amylène.

SUR LES COURONNES DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ;

PAR M. COULIER.

Il est assez difficile de donner naissance à des couronnes analogues à celles qui accompagnent la combustion de l'hydrogène phosphoré, de manière à montrer à tout un auditoire que ce phénomène peut se produire dans d'autres circonstances que la combustion de ce gaz. On a proposé de tapisser un entonnoir de noir de fumée et d'en fermer la grande ouverture à l'aide d'une peau tendue. A chaque impulsion que reçoit celle-ci, il se forme, en effet, une couronne qui s'échappe par la douille de l'entonnoir, mais elle est si peu visible, qu'on l'aperçoit difficilement de loin. Par le procédé suivant, au contraire, on en obtient d'assez visibles pour que ce soit une fort belle expérience de cours.

On se procure une boîte en bois blanc quadrangulaire, de $0^m,3$ à $0^m,4$ de côté environ, dont le couvercle ferme à charnière, et est muni, sur les côtés libres, d'un rebord de quelques centimètres qui emboîte la caisse. On découpe sur le couvercle une ouverture d'environ $0^m,1$ de diamètre. On dépose dans l'intérieur de la boîte deux cuvettes à photographie, dont l'une contient un mélange de sel marin et d'acide sulfurique, et l'autre un mélange de potasse et de sel ammo-

niac. Dès que la boîte est remplie de vapeurs épaisses, il suffit de soulever un peu le couvercle, et de le fermer brusquement pour obtenir une belle couronne qui, avec les dimensions indiquées, s'élance à 6 ou 7 mètres, et dont le diamètre atteint plusieurs décimètres. En perçant une des parois verticales, la couronne est projetée horizontalement, et elle est mieux vue par l'auditoire. En opérant avec une boîte en verre, on constate que chaque fois que le couvercle est soulevé, l'air qui entre forme une espèce de couronne négative d'air pur au milieu d'une atmosphère chargée de sel ammoniac divisé. On peut également produire ces couronnes dans les liquides, mais en petit. Il suffit de laisser tomber dans de l'eau, à l'aide d'une baguette, et d'une très-petite hauteur, une goutte d'un liquide coloré, et un peu plus dense que l'eau; mais, dans ce cas, la couronne est détruite assez rapidement, sans doute à cause du frottement considérable des deux liquides.

SUR LE RAPPORT DE L'INTENSITÉ DU COURANT INDUCTEUR AU COURANT INDUIT;

PAR M. A. LALLEMAND,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

Les physiciens s'accordent aujourd'hui pour admettre que la quantité d'électricité induite dans un circuit fermé est proportionnelle à l'intensité du courant inducteur. Toutefois cette proposition n'a pas été directement démontrée. L'expérience de M. Felici (1) ne permet pas d'apprécier l'influence que la résistance de la pile et la longueur totale du circuit inducteur exercent sur le phénomène. Il y a treize ans, j'ai consigné dans ce recueil (2) quelques expé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 64.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 432.

riences au moyen desquelles je cherchais à mesurer le courant induit par la répulsion qu'il exerce sur lui-même et en évaluant son intensité par la racine carrée de l'angle de torsion du fil qui faisait équilibre à la répulsion. En opérant de la sorte, je supposais tacitement que les courants induits de même espèce directs ou inverses obtenus avec une même bobine d'induction avaient sensiblement la même durée. Dans cette hypothèse, l'interrupteur du courant voltaïque ayant une vitesse constante, la répulsion observée était proportionnelle au produit $\frac{q^2}{t^2} \times t$, dans lequel q désigne la quantité d'électricité induite, et t la durée du courant induit, et par suite la racine carrée de l'angle de torsion était proportionnelle à q. Les notions qu'on a acquises depuis sur le mode de propagation de l'électricité ne permettent pas une pareille supposition, et il est évident que la durée de l'induit est liée à la durée de la période variable de l'inducteur, période qui dépend elle-même de la longueur totale du circuit que ce courant est astreint à parcourir. Je m'empresse d'ajouter qu'à l'époque où j'ai publié le travail auquel je fais allusion, M. Verdet m'a signalé cette influence de la durée comme la cause probable des anomalies que présentaient les résultats de mes premiers essais. J'ai repris ce sujet en suivant une marche différente, et les expériences que je vais rapporter, tout en confirmant les lois généralement admises, conduisent à quelques conséquences qu'il me semble utile de signaler.

Au lieu d'opérer sur une succession plus ou moins rapide de courants induits qui exige l'intervention d'un interrupteur toujours difficile à régler, j'ai mesuré directement chaque courant induit isolé direct ou inverse au moyen du galvanomètre à réflexion de Weber, tel qu'il a été décrit par M. Verdet dans son beau Mémoire sur les propriétés optiques développées par le magnétisme dans les corps

transparents (1). Lorsque la déviation initiale du barreau aimanté ne dépasse pas une certaine valeur, elle peut servir de mesure à la quantité d'électricité qui constitue le courant induit, à la condition que les oscillations du barreau décroissent en progression géométrique. L'instrument dont j'ai fait usage, construit par M. Ruhmkorff, satisfaisait à cette condition. La règle graduée était à $1^m,53$ du miroir. A cette distance, la lunette grossissait assez les divisions de la règle pour qu'on pût apprécier sans hésitation le cinquième d'une division.

Pour mesurer avec précision l'intensité de l'inducteur, je me suis servi du même instrument. Ce courant passait par un fil enroulé sur un disque circulaire en bois. Il formait une circonférence de $0^m,32$ de diamètre dont le centre, situé à la même hauteur que celui du barreau, en était distant de $0^m,08$. Le plan de ce cercle était d'ailleurs parallèle à l'axe de l'aimant cylindrique dans la position d'équilibre. Le galvanomètre fonctionnait alors comme une boussole des tangentes, et la déviation permanente observée dans la lunette pouvait être prise comme mesure de l'inducteur, lorsque cette déviation ne dépassait pas 150 divisions de la règle. Pour des déviations plus fortes, la tangente du double de l'angle décrit par le barreau était supérieure au double de la tangente de ce même angle ; mais il était facile de corriger le résultat obtenu, puisque l'on connaissait avec précision la distance de la règle au miroir. Au moment où l'on observait la déviation produite par le courant induit, le fil circulaire qui devait donner l'intensité de l'inducteur était supprimé et remplacé dans le circuit de la pile par un fil identique disposé de manière à n'exercer aucune influence appréciable sur le galvanomètre.

La bobine d'induction se composait de deux fils de cuivre

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 370.

de 145 mètres de long et de 1 millimètre de diamètre enroulés ensemble sur la gorge d'une poulie en bois. Ils formaient une espèce de tore de 22 centimètres de diamètre intérieur, et dont la section était un carré de $4^c,5$ de côté. L'interruption du courant voltaïque s'opérait au moyen d'une cuvette à mercure dans laquelle on plongeait ou dont on retirait un des fils de jonction manœuvré à la main, tandis que l'œil fixé sur la lunette appréciait la déviation initiale.

Avec cette disposition on détermine en quelques secondes la valeur de l'induit et l'intensité de l'inducteur, et l'on n'est pas astreint à l'emploi d'une pile à courant constant. En général, les deux courants inverse et direct qu'on observe successivement donnent des déviations égales et contraires. Cependant, lorsque l'intensité de l'inducteur est un peu grande, le courant inverse donne une déviation un peu plus forte que le courant direct, ce qui tient sans doute à un effet de polarisation qui se produit inévitablement lorsque le circuit inducteur est établi. C'est pourquoi j'ai observé exclusivement le courant direct qui seul conduit à des résultats comparables.

Voici quelques nombres obtenus en faisant varier l'intensité de l'inducteur de deux manières différentes, tantôt en diminuant la force électromotrice de la pile et en même temps la longueur totale du circuit inducteur, tantôt en laissant constante la force électromotrice et en augmentant la longueur du circuit par l'intercalation d'un fil disposé de manière à ne pas réagir sur la bobine ni sur lui-même.

PILE de Bunsen.	INTENSITÉ de l'inducteur.	COURANT induit direct.	RAPPORT de l'induction à l'induit.
5 éléments.	473,38	224,5	2,108
	333,96	158,0	2,113
	231,94	109,7	2,114
3 éléments.	382,44	181,4	2,108
	244,62	115,5	2,117
	159,42	75,5	2,112
1 élément.	197,00	93,4	2,109
	105,50	50,0	2,110
	72,10	34,2	2,108
	55,00	26,0	2,115
		Moyenne...	2,111

Il serait inutile de transcrire ici d'autres résultats tout aussi concluants obtenus avec des spirales plates et une pile de Daniell. On peut donc regarder comme directement démontrée cette proposition fondamentale : que la quantité d'électricité induite dans le fil d'une double bobine est toujours proportionnelle à l'intensité de l'inducteur, quelle que soit la force électromotrice de la pile et la longueur totale du circuit inducteur.

Il n'en est pas de même de l'intensité du courant induit déterminée par la fraction $\frac{q}{t}$, c'est-à-dire par le rapport de la quantité d'électricité qui le constitue à sa durée. En opérant dans des conditions semblables aux précédentes, j'avais constaté au moyen de la balance électro-dynamique que le rapport de l'intensité de l'inducteur à l'induit diminuait lorsqu'on augmentait graduellement la longueur totale du circuit inducteur, sans modifier le nombre des éléments de la pile, tandis que ce même rapport augmen-

tait lorsqu'on diminuait le nombre des éléments de la pile en même temps que la longueur totale du circuit inducteur. Le courant induit était apprécié par la racine carrée de la répulsion qu'il exerce sur lui-même, de sorte que l'on mesurait en réalité le rapport $\frac{q}{\sqrt{t}}$. En désignant par i l'intensité de l'inducteur, la méthode de la balance électrodynamique déterminait la valeur $\frac{i\sqrt{t}}{q}$, et puisque cette expression augmente quand la longueur totale du circuit inducteur diminue et réciproquement, que, d'un autre côté, le rapport $\frac{i}{q}$ est constant, on en déduit cette conséquence que la durée du courant induit doit elle-même varier en sens inverse de la longueur totale du circuit inducteur.

Au premier abord, cette conclusion paraît contredire les lois de Ohm et les expériences de vérification qu'on a entreprises sur ce sujet. MM. Guillemin et Burnouf ont démontré que la durée de la période variable d'un courant voltaïque augmente avec la longueur du circuit parcouru. Mais il faut remarquer que l'action inductive d'une partie du fil interpolaire doit augmenter beaucoup la durée de l'état variable, en déterminant un effet de condensation comparable à celui de l'électricité de tension. C'est ce que les expériences de Faraday sur les fils immergés ont mis hors de doute. Il est évident, d'un autre côté, que cette durée doit être d'autant plus augmentée, que la partie du fil inducteur qui agit directement par influence sur le fil induit représente une fraction de plus en plus considérable du circuit total. On est ainsi conduit à admettre, conformément aux résultats de mes expériences, que la durée de l'induit doit diminuer quand on augmente la longueur de la partie du circuit inducteur qui n'agit pas directement sur le fil induit. Cette variation de durée n'est probable-

ment pas la même pour les deux courants direct et inverse. Mais comme, en opérant avec la balance électro-dynamique, j'ai fait agir par répulsion sur eux-mêmes une succession de courants alternativement directs et inverses, il est impossible de rien conclure à cet égard. D'un autre côté, cette influence de l'induction sur la durée de l'état variable de l'inducteur est évidemment limitée au cas où la longueur du circuit inducteur et celle de la partie de ce circuit qui exerce l'induction sont comparables. Les conséquences que je viens de signaler trouvent leur justification dans les dispositions adoptées par M. Ruhmkorff pour donner à sa bobine le maximum d'effet. L'intensité du courant direct n'acquiert sa plus grande valeur que lorsque le fil inducteur est gros et court, et ne représente qu'une très-petite fraction de la résistance de la pile.

Influence de la conductibilité du fil induit. — J'ai appliqué le même mode d'expérimentation à la vérification de cette loi généralement admise, que la quantité d'électricité induite est proportionnelle à la conductibilité du fil induit.

Deux fils de cuivre et de laiton de même diamètre et de même longueur ont été enroulés côte à côte sur un cylindre de bois de 20 centimètres de diamètre, et de manière à ne former qu'une seule couche. Cette double hélice a été recouverte d'un carton sur lequel un troisième fil de cuivre enroulé constituait l'hélice inductrice. On mesurait avec la boussole à réflexion la déviation impulsive obtenue successivement avec le fil de cuivre et le fil de laiton. Pour comparer les résultats, il fallait tenir compte de l'affaiblissement produit par le fil de la boussole, qui n'était pas le même dans les deux cas. L'influence du fil galvanométrique peut se calculer en appliquant la loi de Ohm, comme je m'en suis convaincu par une expérience préalable.

Le fil du galvanomètre étant mis en communication avec l'un des fils de la double bobine précédemment employée,

on introduit un courant constant dans le second fil, et l'on intercale dans le circuit induit des longueurs variables du fil d'un rhéostat. Le rhéostat se compose d'un fil de laiton de $0^{mm},45$ de diamètre replié en zigzag sur un long cadre de bois. A chaque intercalation de fil additionnel, on notait la déviation produite par le courant direct. En désignant par x la longueur réduite du fil de la bobine augmenté du fil galvanométrique, voici quelques-uns des nombres obtenus :

Longueur du circuit induit.	Déviation impulsive.		Valeur calculée.
x.....	172,5		$x = 1260^{c},0$
$x + 790^{c},5$.....	107,0		1262,9
$x + 1589,8$.....	76,3		1263,0
$x + 2389,2$.....	59,6	Moyenne.	1262,0

La longueur réduite du fil de la bobine augmenté du fil de la boussole et des fils de jonction, estimée par la méthode du galvanomètre différentiel, a été trouvée égale à $1246^{c},2$, valeur un peu plus faible que la précédente. Cette différence, très-petite d'ailleurs, provient peut-être de la température du fil induit qui s'élève un peu quand le courant inducteur passe dans le fil voisin.

Si nous désignons maintenant par q et q' les courants induits directs développés dans les fils de cuivre et de laiton de même longueur et de même diamètre; par c, l, g les longueurs réduites de ces deux fils et du fil galvanométrique, les déviations observées étaient proportionnelles aux deux fractions $q\frac{c}{c+g}$, $q'\frac{l}{l+g}$. En les représentant par d et d' on avait l'égalité suivante :

$$\frac{d}{d'} = \frac{q}{q'} \cdot \frac{c}{l} \cdot \frac{l+g}{c+g},$$

et dans l'hypothèse où les courants induits dans les deux fils étaient en raison inverse de leurs conductibilités, l'égalité précédente devait se réduire à

$$\frac{d}{d'} = \frac{l+g}{c+g};$$

les longueurs réduites c, l et g, déterminées par la méthode du galvanomètre différentiel, ont été les suivantes :

$$c = 158^c,1, \quad l = 560^c, \quad g = 370^c,6,$$

d'où l'on tire

$$\frac{l+g}{c+g} = 1,760;$$

les valeurs de d et d' observées sont :

$$d = 48,6 \quad d' = 28;$$

d'où

$$\frac{d}{d'} = 1,736.$$

Une autre détermination a donné les déviations 43,5 et 25,1, dont le rapport est 1,733. Ce résultat est un peu trop faible; mais il est difficile dans des expériences de cette nature d'opérer sur des fils d'égal diamètre et de les placer dans des conditions bien identiques.

Le rapport des deux courants induits dans les fils de cuivre et de laiton n'est pas d'ailleurs modifié lorsqu'on introduit dans l'axe de la bobine des fils de fer doux, mais la valeur du courant induit est singulièrement augmentée. Ainsi, en opérant sur une bobine à deux fils d'un plus petit diamètre que la précédente, les déviations observées étaient respectivement pour le cuivre et le laiton 50 et 29, dont le rapport est 1,724. En plaçant dans l'axe de la bobine trois fils de fer doux de 3 millimètres de diamètre, les déviations se sont élevées à 177,5 et 103, dont le rapport est 1,723.

Les expériences précédentes justifient donc cette loi,

que la quantité d'électricité induite dans un fil est proportionnelle à sa conductibilité.

La durée de l'induit doit dépendre de la conductibilité du fil induit et doit être, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus courte que le fil induit est plus mauvais conducteur. C'est en effet la conclusion à laquelle on arrive quand on compare les expériences que je viens de rapporter à celles que j'ai faites jadis dans les mêmes conditions en mesurant le courant induit par la répulsion qu'il exerce sur lui-même. Le rapport des courants induits dans deux fils identiques de cuivre et de laiton, mesuré au moyen de la balance électro-dynamique, était égal à 1,62, tandis que celui des conductibilités était 3,22, c'est-à-dire deux fois plus grand. Mais le premier rapport représentait en réalité la valeur $\frac{i}{i'}\frac{\sqrt{t'}}{\sqrt{t}}$, en désignant par i et i' les courants induits dans les deux fils, et par t et t' leurs durées respectives; d'où l'on déduit

$$\frac{i}{i'}\sqrt{\frac{t'}{t}} = 1,62, \quad \frac{i}{i'} = 3,22,$$

et par suite

$$\frac{t}{t'} = 3,95.$$

La durée de l'induit dans le fil de cuivre serait donc environ quatre fois plus grande que dans le fil de laiton. On retrouve encore ici l'influence de l'induction sur la durée de l'état variable, durée qui doit être d'autant plus grande que l'induction est elle-même plus énergique.

Le galvanomètre à réflexion conduit aussi à interpréter par l'influence de l'induction sur la durée de la période variable du courant voltaïque un phénomène observé pour la première fois par M. Abria. Lorsque trois spirales ou hélices semblables sont superposées et que l'une d'elles est prise comme inductrice, le courant induit dans l'une des

deux autres éprouve un affaiblissement notable lorsque la troisième est fermée et soumise elle aussi à l'induction. C'est ce qu'on observe en effet en mesurant l'induit par le degré d'aimantation qu'il communique à une aiguille d'acier, ou bien lorsqu'on le fait agir par répulsion sur lui-même, comme je l'ai vérifié. Mais on arrive à un résultat bien différent quand on mesure la quantité d'électricité induite au moyen de l'impulsion initiale dans le galvanomètre de Weber. L'une quelconque des trois hélices superposées étant prise comme inductrice, l'induit direct ou inverse dans l'une des deux autres conserve la même valeur, que la troisième soit ouverte ou fermée : la déviation observée dans les deux cas reste invariable. La présence du fer doux dans l'intérieur des hélices augmente beaucoup la valeur de la déviation, mais ne change rien au résultat. L'influence de la seconde hélice induite sur la première n'a donc d'autre effet que d'augmenter la durée du courant qui la parcourt et par suite d'affaiblir son intensité ; mais la quantité d'électricité induite ne change pas. Cette expérience montre bien comment la durée de l'état variable de l'inducteur est modifiée par la plus ou moins grande longueur du circuit sur lequel s'exerce l'induction. Elle montre aussi que cette durée est modifiée aussi bien à la rupture qu'à l'établissement du circuit inducteur.

J'ai répété une expérience analogue avec deux spirales plates distantes d'environ 15 millimètres. L'une d'elles étant prise comme inductrice et les extrémités de la seconde reliées au fil de la boussole, l'induit n'a pas été modifié par l'interposition d'un disque de cuivre de 6 millimètres d'épaisseur. Ce disque parfaitement homogène devait être néanmoins le siége de courants induits très-énergiques. Si l'on avait cherché à apprécier le courant induit par ses effets magnétiques ou physiologiques, les résultats eussent été bien différents dans les deux cas.

Pour rendre bien palpable ce fait, que deux fils soumis

ensemble à la même influence inductrice n'exercent pas d'action réciproque, ou du moins que les courants induits de second ordre qu'ils développent mutuellement l'un sur l'autre sont constitués par deux courants contraires d'égale quantité, je vais citer quelques nombres qui serviront d'ailleurs à faire apprécier le degré de précision que comporte la boussole de Weber quand on l'emploie à la mesure des courants induits.

Deux fils de cuivre identiques de 140 mètres sont enroulés ensemble sur une bobine de $0^m,3$ de long et $0^m,05$ de diamètre intérieur. Une hélice introduite à l'intérieur sert à l'induction. Chacun des deux fils de la bobine étant mis successivement en communication avec le galvanomètre, le courant direct a donné pour chacun d'eux une déviation de 95,5, le second circuit étant ouvert ou fermé. On fait ensuite communiquer les deux fils à la fois avec le galvanomètre. Les choses se passent alors comme si l'induction s'exerçait sur un fil de section double et de résistance moitié moindre, la déviation observée a été de 144.

En appelant R la longueur réduite de chacun des fils induits qui était sensiblement la même pour chacun d'eux, G celle du fil galvanométrique et des fils de jonction, D et D′ les déviations observées dans les deux cas, on devait, dans l'hypothèse où les courants induits agissant simultanément s'ajoutent sans s'influencer, vérifier la relation

$$\frac{2(R+G)}{R+2G} = \frac{D'}{D}.$$

Les résistances R et G mesurées au galvanomètre différentiel avaient pour valeur

$$R = 836^c, \quad G = 420^c,$$

d'où

$$\frac{D'}{D} = \frac{144}{95,5} = 1,506, \qquad \frac{2(R+G)}{R+2G} = 1,50.$$

Dans une seconde expérience, chacun des fils induits isolés

donnant la même déviation de 95,5, ils ont été reliés bout à bout de manière à ne plus former qu'un seul fil induit de longueur double. La déviation a été alors de 114,5. En adoptant les mêmes notations que précédemment, on devait vérifier l'égalité

$$\frac{D'}{D} = \frac{2(R+G)}{2R+G};$$

or on a

$$\frac{D'}{D} = \frac{114,5}{95,5} = 1,199, \quad \frac{2(R+G)}{2R+G} = 1,20.$$

L'introduction dans l'hélice inductrice de cylindres métalliques en plomb, cuivre, étain, n'a pas changé la valeur de l'induit, tandis qu'un mince tube de verre renfermant un gramme de peroxyde de fer magnétique, c'est-à-dire attirable à l'aimant et exempt d'ailleurs de protoxyde, élevait la déviation du courant direct de 145,5 à 147,3. Un gros cylindre de bismuth n'a pas produit d'effet appréciable, mais son influence, qui d'après ce que je viens de démontrer aurait dû être exclusivement attribuée à sa polarité diamagnétique, ne devait affaiblir le courant que d'une fraction de division, et dès lors n'a pu être rigoureusement constatée. Je ne doute pas cependant qu'avec un inducteur différentiel très-sensible on ne parvînt à vérifier ainsi la polarité diamagnétique du bismuth que l'expérience de M. Tyndall a mise hors de doute.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Idées spéculatives sur la constitution de la matière; par M. Th. Graham (1).

On peut concevoir que les différentes espèces de matière, qui sont actuellement reconnues comme éléments divers, possèdent une seule et même molécule dernière ou atomique, existant dans différentes conditions de mouvement. L'unité essentielle de la matière est une hypothèse en harmonie avec l'action égale de la pesanteur sur tous les corps. Nous savons combien Newton s'était préoccupé de cette idée, et nous connaissons le soin qu'il a mis à s'assurer que chaque espèce de substance, « les métaux, les pierres, les bois, le grain, les sels, les substances animales, etc. », éprouvent la même augmentation de vitesse en tombant, et sont par conséquent également pesants.

A l'état gazeux la matière est dépourvue de nombreuses propriétés qui semblent lui appartenir lorsqu'elle se trouve sous forme liquide ou solide. Le gaz montre quelques traits grands et simples. Ceux-ci peuvent dépendre tous de la mobilité atomique et moléculaire.

Supposons qu'une seule espèce de matière existe, la matière pondérable; supposons ensuite que la matière soit divisible en atomes finaux (*ultimate*) égaux en volume et en poids. Nous aurons alors une substance unique et un atome commun. Avec l'atome en repos, l'uniformité de la matière serait parfaite. Mais l'atome possède toujours plus ou moins de mouvement dû, nous devons le supposer, à une impulsion primordiale. Ce mouvement détermine le volume. Plus il est rapide, plus grand est l'espace occupé

(1) Traduit du *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXVII, p. 81.

par l'atome, comme l'orbite d'une planète s'élargit avec le degré du mouvement projectile. La matière ne diffère alors que parce qu'elle est plus ou moins dense. Le mouvement spécifique d'un atome étant inaliénable, la matière légère ne saurait être convertie en matière lourde. En un mot, la matière de densité différente forme différentes substances, différents éléments qui ne sont point convertibles les uns dans les autres.

Ce qui a été dit jusqu'ici ne s'applique pas aux volumes gazeux que nous avons occasion de mesurer et de manier, mais à un autre ordre, à un ordre inférieur de molécules ou d'atomes. Les atomes qui se combinent et dont on a parlé jusqu'ici ne sont pas, par conséquent, les molécules dont le mouvement est sensiblement affecté par la chaleur, action qui a pour effet l'expansion gazeuse. La molécule gazeuse doit elle-même être envisagée comme formée d'un groupe ou d'un système des atomes d'un ordre inférieur, dont on vient de parler, groupe obéissant, comme un tout, à des lois semblables à celles qui gouvernent les atomes constituants. En réalité, nous avons fait un pas en arrière et nous avons appliqué aux atomes d'un ordre inférieur les idées qui ont été suggérées par les molécules gazeuses, de même que les vues dérivées du système solaire sont étendues au système subordonné d'une planète et de ses satellites. Les progrès de la science peuvent rendre nécessaires une répétition de telles étapes de division moléculaire. La molécule gazeuse apparaît alors comme une répétition de l'atome inférieur sur une plus grande échelle. On atteint la molécule ou le système qui est affecté par la chaleur, la molécule diffusive dont le mouvement est un sujet d'observation et de mesure. On doit supposer que les molécules diffusives sont uniformes en poids, mais varient, quant à la rapidité de leur mouvement, en concordance avec leurs atomes constituants. Il en résulte que les volumes moléculaires de différents corps simples ont entre eux les mêmes relations que les volumes atomiques, subordonnés aux précédents, des mêmes substances.

De plus, ces formes plus ou moins mobiles, plus ou moins légères et pesantes de matière, offrent une singulière relation, liée à l'égalité de volume. Volumes égaux de deux d'entre elles peuvent s'unir en masse (*coalesce together*), combiner leur mouve-

ment et former un nouveau groupe atomique qui retient la totalité, la moitié ou une proportion simple du mouvement, et, par conséquent, du volume primitif.

Voilà la combinaison chimique : elle est directement affaire de volume et est liée d'une manière indirecte seulement aux poids. Les poids qui se combinent sont différents, parce que les densités atomiques et moléculaires sont différentes elles-mêmes. Le volume de combinaison est uniforme, mais les fluides mesurés varient en densité. Cette mesure fixe de combinaison, le *mètre* (*metron*) des substances simples, pèse 1 pour l'hydrogène, 16 pour l'oxygène, et ainsi de suite pour les autres « éléments ».

Il convient d'ajouter que l'hypothèse concernant la mobilité atomique et moléculaire admet une autre expression. De même que dans la théorie de la lumière, nous avons les deux hypothèses de l'émission et de l'ondulation ; de même, on peut présumer que dans la mobilité moléculaire le mouvement réside, soit dans des atomes et molécules séparés, soit dans un milieu fluide en état d'ondulation. Un degré particulier de vibration ou de pulsation, imprimé, dans l'origiue, à une portion du milieu fluide, doue cette portion de matière d'une existence individuelle, la constitue comme substance distincte ou comme élément.

En ce qui concerne les différents états gazeux, liquide, solide, il faut remarquer qu'il n'y a pas incompatibilité réelle entre ces conditions physiques. On les trouve souvent réunis dans la même substance. Les états liquide et solide s'ajoutent (*supervene*) à l'état gazeux plutôt qu'ils ne l'annulent (*supersede*). Gay-Lussac a fait cette observation remarquable que les vapeurs émises par la glace et l'eau, à 0 degré, possèdent exactement la même tension. Le passage de l'état liquide à l'état solide n'est pas rendu apparent dans la volatilité de l'eau. Les états liquide et solide n'apparaissent pas comme l'extinction ou la suppression de l'état gazeux, mais comme quelque chose qui *s'ajoute* à ce dernier état. Les trois états (ou constitutions) de la matière coexistent probablement dans chaque substance solide ou liquide, mais l'un d'eux prédomine sur les autres. Parmi les propriétés générales de la matiere nous devons encore noter : 1° cette perte remarquable d'élasticité dans les vapeurs soumises à une haute

pression, ce que M. Faraday désigne sous le nom « d'état Cagniard-Latour », d'après le nom de l'auteur de la découverte, et dont M. Andrews fait actuellement l'objet d'une étude approfondie; 2° l'état colloïdal, intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin, empiétant en quelque sorte sur chacun d'eux, et affectant probablement toutes les espèces de matière solide et liquide, à un degré plus ou moins grand.

La prédominance d'un certain état physique dans une substance paraît constituer une différence de la même nature que celles qu'on reconnaît en histoire naturelle comme dues à un développement inégal. Il en résulte que le fait de la liquéfaction ou de la solidification n'implique point la suppression du mouvement atomique ou du mouvement moléculaire, mais seulement la diminution de son intensité. L'hypothèse du mouvement atomique a été mise en avant dans d'autres cas, indépendamment de l'état gazeux, et a été appliquée par M. Williamson à l'explication d'une classe remarquable de réactions chimiques qui se passent au sein d'un mélange de liquides.

Finalement, la mobilité moléculaire ou diffusive est dans un rapport manifeste avec l'échauffement des gaz au contact de substances liquides ou solides. Le choc de la molécule gazeuse sur une surface possédant une température différente apparaît comme la condition de la transmission de la chaleur ou du mouvement calorifiqué de l'un à l'autre. Plus le mouvement moléculaire du gaz est rapide, plus fréquent est le contact, dont la conséquence est la communication de la chaleur. De là sans doute le grand pouvoir réfrigérant de l'hydrogène, comparé à celui de l'air ou de l'oxygène. Ces gaz possèdent la même chaleur spécifique à volume égal, mais un objet chaud placé dans l'hydrogène est réellement touché 3,8 fois plus souvent qu'il ne le serait s'il était placé dans l'air, et 4 fois plus souvent que dans une atmosphère d'oxygène.

Dalton a déjà attribué cette propriété de l'hydrogène à la grande mobilité de ce gaz. Cette même propriété moléculaire pourrait motiver l'emploi de ce gaz dans la machine à air, où il s'agit d'échauffer et de refroidir alternativement et rapidement un volume confiné de gaz.

Sur l'oxydation et la désoxydation effectuée par les peroxydes alcalins; par sir B.-C. Brodie (1).

Dans un Mémoire antérieur publié en 1850 (2), M. Brodie a appelé l'attention sur les causes de la décomposition mutuelle qu'exercent les uns sur les autres les peroxydes des métaux alcalins ou de l'hydrogène, et les oxydes des métaux moins électropositifs, réactions dont la réduction de l'eau oxygénée par Thenard a offert le premier exemple. Il a exprimé l'opinion que ces phénomènes étaient dus, comme toutes les réactions chimiques, à l'attraction mutuelle de particules, ou de groupes de particules qui se trouvent dans des conditions de polarité opposées. Lorsque le permanganate de potasse et le bichromate de potasse décomposent l'eau oxygénée et sont décomposés par elle; lorsque le prussiate rouge de potasse dégage de l'oxygène en réagissant sur le peroxyde de baryum, l'oxygène provient à la fois de l'un et de l'autre des deux corps qui réagissent, et toutes les réactions que M. Brodie a découvertes et décrites longtemps avant M. Schœnbein, sont déterminées par cette circonstance que l'oxygène se trouve dans un état de polarité opposée dans les deux oxydes.

Dans le présent Mémoire l'auteur étudie quelques-unes de ces décompositions et montre que, dans le cas où elles ne sont pas compliquées par des réactions secondaires, elles s'accomplissent suivant les lois ordinaires, c'est-à-dire que les deux substances qui réagissent sont décomposées suivant des rapports atomiques simples.

Après avoir étudié les effets de réduction, l'auteur considère les effets d'oxydation qui sont produits par les peroxydes alcalins.

Enfin, il décrit quelques expériences concernant les décompositions catalytiques de cette classe de peroxydes.

I. Lorsqu'une solution de permanganate de potassium est mélangée avec une solution de peroxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique faible, les deux corps se décomposent, de l'oxygène

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 316; septembre 1863.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 227.

se dégage, et l'on obtient une solution incolore renfermant un sel manganeux.

Pour fixer les proportions dans lesquelles ces substances sont décomposées, on a déterminé le titre des solutions qui ont été mélangées, c'est-à-dire de la solution de permanganate de potasse et de la solution de peroxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique faible. Ces déterminations ont été faites en décomposant la solution dont il s'agit par l'acide iodhydrique et en dosant l'iode mis en liberté par l'acide sulfureux selon la méthode de Bunsen (1). Les quantités d'iode mises en liberté correspondaient aux quantités d'oxygène que les solutions devaient abandonner. Cela étant connu, il a suffi de déterminer le volume d'une solution de peroxyde de baryum nécessaire pour décolorer complétement un volume donné de la solution de permanganate, pour connaître le rapport des quantités d'oxygène que l'un et l'autre ont abandonnées, par les rapports des quantités d'iode qui exprimaient les titres de ces volumes.

On a ainsi reconnu que dans la décomposition dont il s'agit, les deux substances dégagent des quantités égales d'oxygène, et que la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$4HCl + H^2Mn^4O^8 + 5H^2O^2 = 4MnCl + 8H^2O + 5O^2.$$

Lorsqu'une solution acide de peroxyde d'hydrogène est mélangée avec une solution acide de ferrocyanure de potassium, une oxydation s'accomplit, et le ferrocyanure est converti en ferricyanure de potassium. L'action est lente dans les solutions étendues.

D'un autre côté, lorsqu'on mêle un peroxyde alcalin avec une solution neutre ou alcaline de ferricyanure de potassium, il s'accomplit une réaction inverse, de l'oxygène est dégagé et le ferricyanure est converti en ferrocyanure. On a constaté que cette réaction s'accomplit selon l'équation suivante :

$$2(K^3Fe^2Cy^6) + Ba^2O^2 = 2(K^3BaFe^2Cy^6) + O^2.$$

Lorsqu'on ajoute du peroxyde de baryum à la solution d'un hypochlorite alcalin, de l'oxygène est dégagé et les deux sub-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 339.

stances sont décomposées. Ainsi, en faisant réagir le peroxyde de baryum sur une solution d'hypochlorite de baryum, il se forme du chlorure de baryum et de la baryte caustique, de telle sorte que l'oxygène qui se dégage provient en quantités égales du peroxyde et de l'hypochlorite, qui se décomposent en proportions atomiques :

$$BaClO + Ba^2O^2 = BaCl + Ba^2O + O^2.$$

Il n'en est pas ainsi lorsque le peroxyde d'hydrogène est décomposé par l'acide chromique. Cette décomposition offre en apparence un caractère exceptionnel, et ce n'est que par une étude attentive qu'on a pu se convaincre qu'elle rentre dans la même catégorie que les précédentes.

On s'est assuré d'abord qu'aussi longtemps que l'acide chromique ne manque pas, les deux substances perdent des quantités égales d'oxygène et que la décomposition est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2Cr^2O^3}_{\text{Acide chromique.}} + 3H^2O^2 = \underbrace{Cr^4O^3}_{\text{Oxyde chromique.}} + 3H^2O + 3O^2.$$

Mais lorsque la proportion d'oxygène contenue dans le peroxyde d'hydrogène dépasse celle qui est contenue dans l'acide chromique, une quantité considérable de peroxyde se décompose, mais jamais toute la quantité de ce corps. La proportion qui est décomposée augmente jusqu'à ce que le peroxyde d'hydrogène renferme 8 $\frac{1}{2}$ fois autant d'oxygène que l'acide chromique; au delà de ce point, la décomposition devient constante, le peroxyde perdant deux fois plus d'oxygène que l'acide chromique :

$$2Cr^2O^3 + 6H^2O^2 = Cr^4O^3 + 6H^2O + 9O.$$

Entre ces limites, la réaction n'est pas homogène, mais s'accomplit en deux phases distinctes, qui peuvent être séparées parce que leur durée est inégale. Considérons d'abord le cas où les quantités d'oxygène provenant du peroxyde et de l'acide chromique sont égales. Il apparaît d'abord une coloration bleue due à la formation de l'acide perchromique de M. Barreswil, et

puis, ce corps se décomposant, la couleur disparaît :

$$2\,Cr^2O^3 + 3\,H^2O^2 = \underbrace{Cr^4O^9}_{\text{Acide perchromique.}} + 3\,H^2O$$

$$Cr^4O^9 = Cr^4O^3 + 3\,O^2.$$

Dans le cas où la quantité d'oxygène cédée par le peroxyde est double de celle cédée par l'acide chromique, le corps Cr^4O^9, formé dans la première phase de la réaction, est oxydé et se convertit en Cr^4O^{12}, selon l'équation

$$Cr^4O^9 + 3\,H^2O^2 = Cr^4O^{12} + 3\,H^2O.$$

Le corps Cr^4O^{12} se décompose ensuite au contact d'un excès de peroxyde d'hydrogène, peut-être avec formation d'un oxyde d'hydrogène plus élevé H^2O^3 et du produit précédent Cr^4O^9 :

$$Cr^4O^{12} + 3\,H^2O^2 = Cr^4O^9 + 3\,H^2O^3.$$

Enfin, l'acide Cr^4O^9 et l'oxyde H^2O^3 se décomposent eux-mêmes, le premier plus rapidement que le second. On voit donc que la décomposition s'accomplit en différentes phases qui peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
2\,Cr^2O^3 + 3\,H^2O^2 &= Cr^4O^9 + 3\,H^2O,\\
Cr^4O^9 + 3\,H^2O^2 &= Cr^4O^{12} + 3\,H^2O,\\
Cr^4O^{12} + 3\,H^2O^2 &= Cr^4O^9 + 3\,H^2O^3,\\
Cr^4O^9 &= Cr^4O^3 + 3\,O^2,\\
3\,H^2O^3 &= 3\,H^2O^2 + 3\,O,
\end{aligned}$$

et le résultat final est exprimé par l'équation suivante, qui résulte de l'élimination des termes semblables dans les précédentes,

$$2\,Cr^2O^3 + 6\,H^2O^2 = Cr^4O^3 + 6\,H^2O + 9\,O.$$

Comme la quantité d'oxygène se dégage probablement dans des phases successives de la réaction, il est impossible de fixer d'une manière précise le degré d'oxydation du composé bleu.

II. *Oxydations effectuées par le peroxyde d'hydrogène.* — Les peroxydes d'hydrogène, de potassium, de baryum, possèdent un certain nombre de propriétés chimiques qui n'appartiennent pas aux composés analogues du plomb et du manganèse. M. Schœn-

bein a cherché à expliquer ces différences de propriétés en admettant l'existence de deux variétés d'oxygène, un oxygène positif et un oxygène négatif. Le peroxyde de manganèse, qui possède des propriétés oxydantes, renferme de l'oxygène négatif, tandis que le baryum, qui se comporte comme un agent réducteur, renferme de l'oxygène positif. Cette hypothèse de M. Schœnhein est fondée sur une appréciation imparfaite et incorrecte des faits. En réalité, de telles différences fondamentales entre les propriétés des peroxydes n'existent pas. Ces propriétés varient avec les conditions dans lesquelles les peroxydes sont placés et selon les substances avec lesquelles ils sont associés, et ces conditions peuvent être modifiées au point que ces peroxydes alcalins deviennent capables d'effectuer des oxydations. Les faits suivants montrent qu'il en est ainsi :

1° Une solution acide de peroxyde d'hydrogène convertit une solution de ferrocyanure en ferricyanure de potassium.

2° Une solution alcaline de peroxyde de sodium, ajoutée à la solution d'un protosel de manganèse, forme de l'hydrate de peroxyde de manganèse.

3° Une solution alcaline de peroxyde de sodium oxyde une solution alcaline de sesquioxyde de chrome avec formation de chromate de potassium.

4° Une solution concentrée d'acide chlorhydrique dégage du chlore avec du peroxyde de baryum.

On ne peut nier qu'il existe des différences importantes entre les réactions du peroxyde de baryum et celles du peroxyde de manganèse. Mais ces différences sont du même ordre que celles qui distinguent d'autres substances chimiques voisines les unes des autres, car l'expérience nous apprend que deux corps, quelque étroite que soit l'analogie qui les lie, n'offrent jamais une identité complète de propriétés.

L'acide chlorhydrique ne possède pas toutes les propriétés de l'acide iodhydrique; la soude diffère de la potasse, le chlore de l'iode, le sodium du potassium. Si donc les peroxydes dont il s'agit ne possèdent pas les mêmes propriétés, cela est dû à la différence, non pas de l'oxygène qu'ils renferment, mais bien des éléments avec lesquels cet oxygène est combiné.

Dans une série d'expériences, M. Brodie a défini la marche de la décomposition du peroxyde de baryum par l'acide chlorhydrique, décomposition qui varie suivant la concentration de l'acide, de telle sorte que la quantité de chlore dégagée diminue lorsque la quantité d'eau augmente.

III. *Décompositions catalytiques.* — Il résulte des faits précédemment exposés que les peroxydes alcalins peuvent être employés, soit comme agents d'oxydation, soit comme agents de réduction. Il est permis de supposer que parmi les formes nombreuses et variables de la décomposition chimique, il existe des cas où ces phénomènes d'oxydation et de réduction s'accomplissent simultanément. S'il en était ainsi, le résultat de ces décompositions serait ce qu'on nomme une action de contact, une décomposition catalytique, et serait dû en réalité à deux réactions distinctes parfaitement définies et superposées en quelque sorte l'une à l'autre.

Les exemples suivants montrent que la combinaison de l'action oxydante avec l'action réductrice peut produire les effets de la catalyse.

1°
$$3H^2O^2 + \underbrace{Cr^4O^3}_{\text{Oxyde de chrome.}} = 3H^2O + \underbrace{2Cr^2O^3}_{\text{Acide chromique.}},$$

$$\underbrace{2Cr^2O^3}_{\text{Acide chromique.}} + 3H^2O^2 = \underbrace{Cr^4O^3}_{\text{Oxyde de chrome.}} + 3H^2O + 3O^2,$$

d'ou l'on tire par élimination

$$2H^2O^2 = 2H^2O + O^2.$$

2°
$$\underbrace{2Na^4Fe^2Cy^6}_{\text{Ferrocyanure de sodium.}} + Na^2O^2 = 2Na^2O + \underbrace{2Na^3Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanure de sodium.}},$$

$$\underbrace{2Na^3Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanure de sodium.}} + Na^2O^2 = \underbrace{2Na^4Fe^2Cy^6}_{\text{Ferrocyanure de sodium.}} + O^2,$$

d'où l'on tire par élimination

$$\underbrace{2Na^2O^2}_{\text{Peroxyde de sodium.}} = 2Na^2O + O^2.$$

Lorsqu'on ajoute une solution de peroxyde de sodium à une solution de sulfate manganeux, il se forme un précipité d'hydrate de peroxyde de manganèse.

D'un autre côté, lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfate manganeux à un excès de peroxyde de sodium, il ne se forme pas de précipité, mais la solution demeure claire, brunit, et le peroxyde de sodium subit la décomposition catalytique.

Lorsqu'on ajoute un grand excès d'une solution de peroxyde de sodium à une très-petite quantité d'hydrate de peroxyde de manganèse fraîchement précipité, ce dernier se dissout en formant la même solution brune. Une fois oxydé et dissous, le peroxyde de manganèse décompose le peroxyde de sodium avec dégagement d'oxygène.

En troisième lieu, si l'on ajoute une solution de peroxyde de sodium à une solution alcaline de permanganate, cette dernière est d'abord réduite en manganate, et la solution devient verte; si l'on ajoute une plus grande quantité de peroxyde de sodium, la solution prend la couleur brune qui se produit par l'oxydation du protoxyde. Mais si l'on ajoute le peroxyde en petite quantité, ou si l'on ajoute du permanganate à la solution brune, il se forme un précipité de peroxyde de manganèse. C'est le composé qui forme la solution brune qui est l'agent de la décomposition du peroxyde de sodium, et le peroxyde de manganèse n'apparaît que lorsque la décomposition de l'autre peroxyde est complète ou sur le point de l'être. La solution devient alors trouble, et il se produit un précipité brun floconneux.

Il paraît résulter de ce qui précède :

1° Que le peroxyde de manganèse peut être oxydé par le peroxyde de sodium et transformé en un composé formant une solution brune;

2° Que l'acide permanganique peut être réduit par le peroxyde de sodium pour former la même substance brune;

3° Que lorsque la réduction a atteint ce point en présence d'un excès de peroxyde, elle s'arrête pendant quelque temps, et alors commence la décomposition catalytique : pendant cette décomposition, le composé brun demeure permanent, et c'est seu-

lement lorsque le peroxyde de sodium est presque entièrement décomposé que la réduction commence de nouveau, et que le peroxyde de manganèse est formé.

On peut interpréter ces faits de la manière suivante. Il y a un moment où l'action oxydante du peroxyde de sodium coïncide avec son action réductrice et la rencontre en quelque sorte; à ce moment l'action catalytique s'accomplit. Du peroxyde de manganèse est formé, mais aussi longtemps qu'il se trouve en présence d'un excès suffisant de peroxyde de sodium, il est oxydé de nouveau aussi rapidement qu'il est produit. Par cette réduction et cette oxydation continuelle, le peroxyde de sodium est graduellement éliminé. Ces réactions demandent du temps, comme d'autres actions chimiques; mais finalement, lorsqu'il ne reste plus qu'une petite quantité de peroxyde de sodium, il se précipite du peroxyde de manganèse, ce dernier étant produit plus rapidement qu'il n'est détruit.

Il existe d'autres exemples de ce genre de phénomènes.

Lorsqu'on ajoute une solution de peroxyde de sodium à une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique, on ne remarque pas d'abord un dégagement d'oxygène, mais un précipité jaune verdâtre qui a été observé par Thenard. Lorsqu'on ajoute une petite portion de ce précipité à une solution alcaline de peroxyde de sodium, des bulles de gaz se dégagent, et le peroxyde de sodium est rapidement décomposé. Lorsqu'une solution de peroxyde d'hydrogène est mélangée avec quelques gouttes d'une solution de chlorure de cuivre et que le tout est précipité par l'eau de baryte, le même précipité d'oxyde jaune de cuivre est formé en même temps que du peroxyde de baryum. Ce dernier se décompose graduellement; mais pendant cette décomposition, l'oxyde jaune est permanent et se décompose seulement à la fin en hydrate de protoxyde.

Lorsqu'on ajoute une très-petite quantité d'une solution ammoniacale de chlorure de cuivre à une solution alcaline de peroxyde de sodium, la solution devient jaune et est graduellement décomposée. Pendant tout le temps que dure cette décomposition, et elle peut se prolonger pendant quelques heures, la couleur jaune est permanente; mais à la fin, lorsque toute la quantité de per-

oxyde est décomposée, la couleur bleue du chlorure de cuivre ammoniacal reparaît. Séparée de la solution de peroxyde de sodium, la solution jaune du peroxyde de cuivre ne peut être conservée, même pendant quelques minutes, et l'on ne peut expliquer la permanence singulière de ce composé pendant la décomposition du peroxyde de sodium qu'en supposant qu'il est continuellement reproduit et détruit. Dans cette réaction, la solution de l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque ou dans la potasse décompose le peroxyde alcalin en oxygène et en alcali, de la même manière que l'acide sulfurique, dans le procédé de l'éthérification, décompose l'alcool en éther et en eau. Et nous pouvons envisager la première réaction comme produite par une série de décompositions alternatives et inverses, analogues à celles que M. Williamson admet dans l'éthérification :

$$Cu^2O + Na^2O^2 = Cu^2O^2 \text{ (1)} + Na^2O,$$
$$Na^2O^2 + Cu^2O^2 = Na^2O + Cu^2O + O^2.$$

Voici, en résumé, les principaux points qui semblent ressortir des faits précédemment exposés :

1° Nous pouvons produire, avec les peroxydes alcalins, des effets de deux sortes, savoir, d'oxydation et de réduction ; cette double fonction est particulière à ce groupe de peroxydes.

2° Ces peroxydes sont décomposés au contact d'un grand nombre de substances chimiques, et cette forme de décomposition caractérise particulièrement ce groupe.

3° La combinaison d'une action oxydante et d'une action réductrice est capable de produire les effets de la décomposition par contact, et nous pouvons dans certains cas imiter, en quelque sorte, l'action de contact par le moyen d'une oxydation et d'une réduction successive.

4° Il y a des cas où nous pouvons démontrer que l'action de contact déterminée par un corps est accompagnée de son oxydation et de sa réduction successives.

---

(1) L'oxyde de cuivre qui se forme dans cette circonstance est probablement le sesquioxyde, qui prend aussi naissance par l'action des hypochlorites alcalins sur l'hydrate cuivrique. La nature précise de cet oxyde importe peu, au point de vue du raisonnement.

Sur une nouvelle série d'oxydes métalliques, par Henri Rose (1).

Henri Rose commence par rappeler les raisons qui militent en faveur de la formule Ag^2O pour l'oxyde d'argent. Ces raisons sont déduites principalement de la loi des chaleurs spécifiques et de celle de l'isomorphisme. Il signale ensuite une objection sérieuse que l'on peut faire à cette formule. La voici : si l'oxyde d'argent est Ag^2O, il en résulte que le sous-oxyde d'argent doit être formulé Ag^4O. C'est là une constitution que l'on a quelque peine à admettre. Pourtant H. Rose montre qu'il faut bien en passer par là et que le sous-oxyde d'argent n'est pas le seul représentant de cette classe singulière d'oxydes. Il présume, au contraire, que ces corps sont assez nombreux : au moins l'existence d'un sous-oxyde de cuivre de constitution analogue est démontrée par les faits que nous allons résumer.

Lorsqu'on traite une solution de sulfate de cuivre par du protochlorure d'étain additionné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, on obtient, comme on sait, du protochlorure de cuivre. Ce protochlorure introduit, encore humide, dans une solution étendue de protochlorure d'étain dans la potasse, se transforme en un corps verdâtre, qui lui-même se réduit à l'état de cuivre métallique lorsqu'on emploie une solution alcaline de chlorure d'étain moins étendue, et en excès.

Si l'on ajoute du sulfate de cuivre à un excès de solution alcaline d'étain très-étendue, on voit se séparer d'abord de l'hydrate bleu d'oxyde de cuivre ; cet hydrate devient jaune en se transformant en hydrate de protoxyde, puis sa couleur passe au vert olive, et finit par devenir brun-rouge. Alors il est transformé en cuivre métallique. Il reste pourtant en suspension une poudre verte, qui finit, elle aussi, par se réduire. Ce corps vert est extrêmement oxydable et l'air le transforme facilement en protoxyde et en bioxyde de cuivre.

Cette circonstance rend sa préparation difficile. Pour l'obtenir aussi pur que possible, il ne faut employer que la quantité de

---

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXX, p. 1; 1863, n° 9.

protochlorure d'étain nécessaire pour enlever à l'oxyde de cuivre les trois quarts de son oxygène.

On prépare une solution de protochlorure d'étain dans la potasse, qui renferme par litre 50 grammes d'hydrate de potasse, et une quantité de protochlorure exigeant 30 grammes d'iode pour être transformée en bioxyde. Il faut soigneusement refroidir le vase dans lequel on fait le mélange.

A 1 litre de la solution on ajoute 300 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre renfermant 10 grammes de cuivre, et on agite, toutes les cinq minutes, dans une fiole que le mélange remplit presque entièrement, et que l'on refroidit en la plaçant dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, la liqueur qui surnage le précipité ne décolore plus une solution d'iode, après avoir été saturée par l'acide chlorhydrique. On lave le précipité d'abord avec de l'eau renfermant de la potasse, puis, lorsqu'il ne se dissout plus d'oxyde d'étain, avec de l'eau pure. Quand toute la potasse a été enlevée par les lavages, le précipité se dépose très-lentement. Si alors on ajoute un peu d'ammoniaque, il se réunit, sans être altéré, et peut ensuite être lavé plus facilement à l'eau pure. L'ammoniaque dissout les traces de protoxyde et de bioxyde de cuivre qui ont pu se former, mais elle laisse tout le sous-oxyde.

Les lavages doivent être faits avec les plus grandes précautions, avec de l'eau longtemps bouillie, et dans une atmosphère d'hydrogène, ce qui peut s'exécuter dans une fiole fermée par un bouchon de caoutchouc dans lequel passent deux tubes courbés à angle droit, allant l'un au fond de la fiole et l'autre seulement au niveau du bouchon. En se servant convenablement de cet appareil, on peut laver le sous-oxyde de cuivre et le transvaser dans des flacons plus petits sans qu'il puisse s'oxyder. Toutefois, malgré les plus grandes précautions, la préparation du sous-oxyde ne réussit pas toujours, et souvent on obtient, au lieu de sous-oxyde, un mélange de cuivre, de protoxyde et de bioxyde. Mais une fois la préparation bien réussie, le produit se conserve sans altération dans l'eau à l'abri de l'air; à la longue, il devient un peu plus dense et, en même temps, moins altérable.

Pour analyser le nouvel oxyde, on en a fait passer une certaine

quantité, mélangée avec de l'eau, dans un matras renfermant de l'acide sulfurique étendu. Immédiatement, il s'est produit un dépôt de cuivre métallique, et la liqueur s'est colorée en bleu. Quand le cuivre a été complétement déposé, on a chassé la solution du matras en y faisant entrer un courant d'hydrogène, et on l'a remplacée par de l'eau bouillie, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renfermassent plus de cuivre. La solution, de même que le précipité de cuivre, renfermait de l'étain. La solution, additionnée d'ammoniaque de manière à conserver encore une faible réaction acide, et bouillie, a laissé déposer l'oxyde d'étain. Dans la liqueur restante, on a précipité le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

Le cuivre métallique a été dissous dans l'acide azotique, additionné d'acide sulfurique et traité comme la solution.

On a trouvé ainsi, pour le rapport du cuivre dissous à l'état d'oxyde au cuivre réduit, 1 : 2,959, ce qui prouve que l'oxyde nouveau a pour formule Cu^4O.

Le précipité supposé sec provenant de deux préparations différentes renfermait :

Cu^4O	94,93	96,56
SnO^2	5,07	3,44
	100,00	100,00

L'acide stannique est évidemment à l'état de mélange.

H. Rose propose d'appeler le nouvel oxyde de cuivre *quadrant-oxyde;* ce nom doit rappeler qu'il ne contient que $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxygène pour 1 de métal. Il indique, à cette occasion, une nomenclature rationnelle des oxydes basiques, qui remplacerait avantageusement les noms arbitraires donnés le plus souvent à ces composés.

Voici les nouveaux noms :

M^4O	Quadrantoxyde.
M^2O	Semioxyde.
MO	Isoxyde.
M^2O^3	Sesquioxyde.
MO^2	Diploxyde.

Le quadrantoxyde de cuivre traité par l'acide chlorhydrique étendu donne d'abord un corps foncé, qui est peut-être le chlorure correspondant. Ce corps se réduit rapidement en cuivre métallique, avec formation de protochlorure.

L'hydrogène sulfuré transforme le quadrantoxyde de cuivre en un corps noir, qui reste longtemps en suspension. Il paraît homogène. En présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, il se décompose peu à peu, avec dégagement d'hydrogène.

Avec l'acide cyanhydrique, il paraît aussi se former un sous-cyanure.

Ainsi, le cuivre donne un quadrantoxyde Cu^4O; on ne peut pas douter que la formule du sous-oxyde d'argent ne soit Ag^4O. L'oxyde d'argent et le protoxyde de cuivre se correspondent aussi et sont des semioxydes; enfin, le peroxyde d'argent et l'oxyde de cuivre sont des isoxydes.

On sait que M. Bunsen a obtenu par électrolyse des sous-chlorures bleus des métaux alcalins. Les mêmes sous-chlorures se produisent lorsqu'on fond ensemble, dans un courant d'hydrogène, du potassium ou du sodium avec les chlorures de ces métaux alcalins. Les oxydes des métaux alcalins étant des semioxydes, il est probable que ces sous-chlorures correspondent à des quadrantoxydes.

Action de l'acide bromhydrique sur les acides polyatomiques; par M. A. Kekulé (1).

Tous les faits concernant l'histoire des acides glycolique et lactique montrent que les deux atomes d'hydrogène typique que ces deux acides renferment ne sont pas semblables quant à leurs propriétés (2). L'un de ces atomes d'hydrogène se comporte comme

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 11 (nouvelle série, t. LIV); avril 1864.

(2) M. Kekulé revendique la priorité de cette idée; je crois avoir démontré le fait *par mes expériences*. J'ai qualifié d'abord l'acide lactique de *bibasique* parce que je prenais ce mot dans le sens le plus large. Il est évident que je ne pouvais le confondre avec un acide bibasique tel que l'acide oxalique qui ne devient neutre qu'en changeant 2 atomes d'hydrogène contre 2 équiva-

l'hydrogène typique de l'acide acétique, l'autre comme l'hydrogène typique des alcools. En un mot, un côté de la molécule lactique se comporte comme un acide et l'autre comme un alcool. Or, on sait que l'une des différences les plus caractéristiques qui existent entre les alcools et les acides consiste en cela, que les alcools se convertissent en chlorures (éthers chlorhydriques) avec élimination d'eau, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, tandis que la réaction exactement inverse s'accomplit avec les acides, les chlorures des radicaux d'acides se décomposant sous l'influence de l'eau. Si donc les acides glycolique et lactique se comportent partiellement comme des alcools, ils devraient se

---

lents de métal, tandis que tout le monde sait que l'acide lactique se neutralise en prenant un seul équivalent de métal.

J'ai comparé sous ce rapport l'acide lactique à l'acide salicylique, qui lui aussi n'échange que difficilement le second atome d'hydrogène *typique* [je n'ai pas dit *basique* (*Bulletin de la Société Chimique*, séance du 13 mai 1859, p. 42)]. Je dis dans cette même Note (p. 42) : « La capacité de saturation d'un acide vis-à-vis des oxydes basiques dépend non-seulement du nombre d'équivalents d'hydrogène typique qu'il renferme, mais aussi de la nature électronégative du radical oxygéné. A mesure que l'oxygène augmente dans ce radical, l'hydrogène typique devient de plus en plus hydrogène basique. L'exemple suivant va montrer qu'il en est ainsi :

$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}^2$,	$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^2\text{O}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$,	$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{O}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$.
Glycol neutre, 2 atomes d'hydrogène typique.	Acide glycolique, 2 atomes d'hydrogène typique, dont 1 fortement basique.	Acide oxalique, 2 atomes d'hydrogène typique, tous les deux fortement basiques. »

Ainsi, dès le 13 mai 1859, j'ai non-seulement distingué les deux atomes d'hydrogène typique de l'acide glycolique, mais j'ai donné l'explication des différences de leurs fonctions, explication qui découlait d'ailleurs très-simplement de mes expériences sur l'oxydation du glycol et des formules par lesquelles je les ai interprétées (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 1309, 29 juin 1857, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 368). M. Kekulé n'a fait que reproduire ces formules dans son intéressant Mémoire sur la formation de l'acide glycolique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 287.

J'ai caractérisé les différences que présentent les deux atomes d'hydrogène typique de l'acide lactique, en disant que l'un est négatif et l'autre positif.

convertir sous l'influence des acides chlorhydrique et bromhydrique en acides acétique et propionique chlorés ou bromés :

$$\underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}} + HBr = H^2O + \underbrace{C^2H^3BrO^2}_{\text{Acide bromacétique.}},$$

$$\underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}} + HBr = H^2O + \underbrace{C^3H^5BrO^2}_{\text{Acide bromopropionique.}}.$$

Les mêmes considérations peuvent être étendues à tous les acides qui offrent une constitution analogue à celle des acides glycolique et lactique, c'est-à-dire à tous ceux dont la basicité est moindre que l'atomicité.

Avec l'acide malique bibasique et triatomique, on peut prévoir la formation de l'acide monobromosuccinique :

$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} + HBr = H^2O + \underbrace{C^4H^5BrO^4}_{\text{Acide monobromosuccinique.}},$$

et avec l'acide tartrique bibasique et tétratomique, et qui renferme deux atomes d'hydrogène alcoolique, il devrait se former de l'acide dibromosuccinique :

$$\underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{Acide tartrique.}} + 2HBr = 2H^2O + \underbrace{C^4H^4Br^2O^4}_{\text{Acide bibromosuccinique.}}.$$

Ces réactions ont été réalisées en ce qui concerne les acides glycolique, lactique, malique.

Lorsqu'on chauffe pendant deux ou trois jours, au bain-marie, de l'acide lactique avec un peu plus de son volume d'acide bromhydrique saturé à froid, et qu'on agite ensuite le produit avec de

---

M. Kekulé les exprime d'une manière beaucoup plus élégante en disant que l'acide lactique est à moitié alcool, à moitié acide. Quoi qu'il en soit, je crois pouvoir maintenir que la distinction entre l'atomicité d'un acide et sa basicité ou sa capacité de saturation a été introduite dans la science par mes expériences, et que j'ai donné avant M. Kekulé (*) l'explication des différences de propriétés que l'on constate entre les deux atomes d'hydrogène typique des acides glycolique et lactique. A. W.

(*) La préface de sa première livraison est datée du 29 mai 1859.

l'éther privé d'alcool, l'éther se charge d'acide bromopropionique. On obtient ce dernier acide en chassant l'éther et en distillant le résidu. L'acide monobromopropionique passe de 202 à 204 degrés.

Traité par l'amalgame de sodium, cet acide donne de l'acide propionique par substitution inverse. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de zinc et qu'on filtre, on obtient, par le refroidissement, du lactate de zinc. Enfin, lorsqu'on le chauffe avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se sépare, indépendamment du bromure d'ammonium, de longues aiguilles blanches d'alanine.

Lorsqu'on chauffe de l'acide glycolique (1) avec une solution saturée à froid d'acide bromhydrique, il se forme de l'acide monobromacétique.

L'acide malique se convertit, dans les mêmes circonstances, en acide monobromosuccinique. Pour opérer cette transformation, on chauffe l'acide malique sec pendant trois à quatre jours, au bain-marie, avec son volume d'acide bromhydrique saturé à froid. La réaction terminée, on trouve les tubes remplis de petits mamelons gris.

On sépare ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, avec addition d'une petite quantité de charbon animal.

L'acide monobromosuccinique ainsi préparé cristallise en mamelons ou en croûtes blanches. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. 1 partie de cet acide se dissout à 15°,5 dans 5,2 parties d'eau. Il fond entre 159 et 160 degrés en dégageant lentement, et plus rapidement si l'on chauffe davantage de l'acide bromhydrique, et en se transformant en acide fumarique :

$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} = H^2O + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide fumarique.}},$$

$$\underbrace{C^4H^5BrO^4}_{\text{Acide monobromosuccinique.}} = HBr + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide fumarique.}}.$$

(1) L'auteur émet l'opinion que l'acide glycolique préparé par l'oxydation de l'alcool est identique avec celui qu'on obtient avec l'acide monochloracétique.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, l'acide monobromosuccinique se convertit aisément en acide succinique. Chauffé avec l'eau et l'oxyde d'argent, il donne du bromure d'argent et de l'acide malique avec la même facilité que l'acide monobromosuccinique préparé avec l'acide succinique (l'auteur ne peut pas encore se prononcer sur l'identité des deux acides monobromosuccinique). L'acide malique ainsi obtenu offre beaucoup d'analogie avec l'acide malique inactif. Il cristallise plus facilement que l'acide malique ordinaire; il est moins soluble dans l'eau et n'est point déliquescent. Son point de fusion est situé de 112 à 115 degrés. Il est à remarquer que l'acide monobromosuccinique préparé avec l'acide malique actif est lui-même inactif, ainsi que l'acide malique qu'on peut régénérer avec l'acide bromé.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique avec une solution saturée d'acide bromhydrique, on obtient non pas l'acide dibromosuccinique comme on pouvait s'y attendre, mais bien l'acide monobromosuccinique.

L'acide paratartrique se comporte avec l'acide bromhydrique comme l'acide tartrique. L'auteur reviendra prochainement sur ces réactions.

Action de l'acide iodhydrique sur les composés iodo-substitués; par M. A. Kekulé (1).

L'iode, quoique très-analogue, en général, au chlore et au brome, montre cependant quelques différences dignes de remarque. En général, il agit moins énergiquement et ne forme jamais de produits de substitution en réagissant sur les corps organiques. Au contraire, beaucoup de composés iodés se décomposent facilement en mettant de l'iode en liberté.

Les différences qui séparent l'iode du chlore et du brome apparaissent dans les composés les plus simples, dans leurs combinaisons avec l'hydrogène, par exemple. Tandis que le chlore se combine facilement avec l'hydrogène, l'acide iodhydrique se décompose facilement en hydrogène et en iode. La même équation

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 206; juin 1864.

représente les deux décompositions; mais la réaction s'effectue dans un sens avec le chlore, dans le sens opposé avec l'iode.

Pour l'iode, nous avons :

$$HI + HI = H^2 + I^2;$$

pour le chlore,

$$Cl^2 + H^2 = HCl + HCl.$$

L'auteur a supposé que de telles différences se retrouveraient dans d'autres composés, et que dans beaucoup de cas où le chlore produit une certaine réaction définie, l'iode produirait la réaction inverse.

Le chlore, en attaquant les composés hydrogénés, se substitue à l'hydrogène : on pouvait prévoir que l'acide iodhydrique décomposerait les composés renfermant de l'iode substitué, et les transformerait en composés hydrogénés par substitution inverse.

Ces prévisions ont été réalisées par l'expérience.

L'acide iodacétique, préparé par la méthode de MM. Perkin et Duppa, est décomposé à froid par l'acide iodhydrique avec formation d'iode et d'acide acétique.

L'acide iodopropionique, que M. Beilstein a obtenu en faisant agir l'iodure de phosphore (Ph^2I^4) sur l'acide glycérique, est décomposé de même par l'acide iodhydrique à 180 degrés, avec formation d'acide propionique :

$$\underbrace{C^2H^3IO^2}_{\text{Acide iodacétique.}} + HI = C^2H^4O^2 + I^2,$$

$$\underbrace{C^3H^5IO^2}_{\text{Acide iodopropionique.}} + HI = C^3H^6O^2 + I^2.$$

Si, comme la théorie semble l'indiquer, ces réactions offrent un caractère général, il est évident que les composés iodo-substitués ne peuvent jamais se former par l'action directe de l'iode sur les composés organiques.

L'auteur ayant trouvé que l'acide iodosalicylique est attaqué déjà au-dessous de 100 degrés par l'acide iodhydrique, avec formation d'acide salicylique et d'iode, en a conclu que cet acide iodé ne peut pas se former directement par l'action de l'iode sur l'acide

salicylique, ainsi que le prétendent MM. Kolbe et Lautemann. Il a constaté, en effet, que lorsqu'on fond l'acide salicylique avec de l'iode, ou lorsqu'on le fait bouillir avec de l'iode et de l'alcool, aucune réaction n'a lieu. L'acide iodosalicylique et l'acide triiodophénylique, que MM. Kolbe et Lautemann ont signalés, prennent seulement naissance dans le procédé que M. Lautemann a employé pour séparer les corps qu'il a cru avoir formés directement par substitution de l'iode à l'hydrogène.

Les remarques qu'on vient de présenter conduisent à une interprétation très-simple de la belle réaction découverte par M. Lautemann, et qui a rendu possible la réduction de tant d'acides organiques. La réduction effectuée par l'acide iodhydrique peut être expliquée de la manière suivante :

La réaction s'accomplit en deux phases : dans la première, l'acide iodhydrique produit un éther iodhydrique avec élimination d'eau; dans la seconde, ce produit de substitution iodé est converti dans la substance normale par l'acide iodhydrique agissant par substitution inverse.

Ainsi nous avons :

$$\underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}} + HI = H^2O + \underbrace{C^2H^3IO^2}_{\text{Acide iodacétique.}},$$

$$\underbrace{C^2H^3IO^2}_{\text{Acide iodacétique.}} + HI = I^2 + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Il y a ici un produit intermédiaire, l'acide iodacétique, mais comme il est attaqué très-facilement par l'acide iodhydrique, il est évident qu'on ne peut le découvrir. On ne pourrait découvrir de tels produits que dans le cas où ils seraient attaqués moins facilement par le réactif que la substance première. On comprend, en outre, pourquoi des acides polyatomiques dont la basicité est moindre que l'atomicité peuvent seuls être réduits par l'acide iodhydrique. Cette réduction nécessite la formation d'un éther iodhydrique (un composé iodo-substitué), et peut, par conséquent, s'accomplir seulement avec des acides qui renferment de l'hydrogène alcoolique.

Recherches sur les acides organiques polyatomiques renfermant des atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux négatifs; par M. J. Wislicenus (1).

On sait que l'acide lactique renferme un atome d'hydrogène négatif, c'est-à-dire remplaçable par un radical d'acide. Il existe d'autres acides organiques qui sont dans le même cas. Ainsi M. Kekulé envisage l'acide malique comme un acide triatomique et bibasique renfermant 3 atomes d'hydrogène typique dont un négatif, ou, en d'autres termes, 3 restes

$$H\Theta$$

dont 1 alcoolique, et qu'il envisage l'acide tartrique comme tétratomique bibasique, c'est-à-dire comme renfermant 4 atomes d'hydrogène typique dont 1 négatif, ou, en d'autres termes, 4 restes

$$H\Theta$$

dont 2 alcooliques :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ \text{C}^4H^3\Theta^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ \Theta^2 \end{matrix}}_{\text{Acide malique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ \text{C}^4H^2\Theta^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta^2 \\ \Theta^2 \end{matrix}}_{\text{Acide tartrique.}}$$

Il étend ce point de vue à l'acide citrique et à l'acide mucique. Le premier est tétratomique et tribasique, le second hexatomique et tétrabasique. M. Schiff a donné les formules suivantes pour ces acides :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} \text{C}^2H^2.\text{C}^2\Theta^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide tartrique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} \text{C}^3H^4.\text{C}^3\Theta^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4}_{\text{Acide citrique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} \text{C}^4H^4.\text{C}^2\Theta^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6}_{\text{Acide mucique.}}$$

L'auteur exprime la constitution de l'acide malique par la for-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 175 (nouvelle série, t. LIII); février 1864.

mule

$$\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H \\ (C^2H^3)''' \end{array}\right\} O'' \\ (CO)''(CO)'' \end{array}\right]'' \\ H^2 \end{array}\right\} O^2$$

qui est calquée sur celle qu'il a proposée pour l'acide lactique et qui exprime les liens de parenté qui existent entre l'acide malique et l'acide succinique :

$$\left.\begin{array}{r} (C^2H^4)'' \\ (CO)''(CO)'' \end{array}\right]'' \\ H^2 \end{array}\right\} O^2.$$

Il a réussi à introduire dans la molécule de l'acide malique un groupe acétyle qu'il a substitué à l'hydrogène négatif. Pour cela il a mêlé 1 molécule de malate diéthylique (préparé par le procédé de M. Demondésir) avec 2 molécules de chlorure d'acétyle. La réaction s'est établie avec production spontanée de chaleur et dégagement de gaz chlorhydrique. Pour la compléter on a chauffé à 100 degrés. En traitant le produit de la réaction par l'eau, on a enlevé l'excès de chlorure d'acétyle et on a obtenu un liquide oléagineux plus dense que l'eau. Ce corps a été purifié par plusieurs dissolutions dans l'alcool, la précipitation par l'eau, et enfin par la distillation fractionnée. Il bout à 258 degrés. C'est le malate diéthylacétylique :

$$\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ C^2H^3 \end{array}\right\} O \\ CO.CO \end{array}\right] \\ 2C^2H^5 \end{array}\right\} O^2.$$

Il constitue une huile incolore, plus dense que l'eau, douée d'une odeur éthérée faible et agréable, d'une saveur amère ; il est insoluble dans l'eau froide et miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Point d'ébullition corrigé, 265°,7 sous une pression de 729 millimètres. La potasse le dédouble en acide acétique et en acide malique.

On peut exprimer la constitution de l'acide tartrique par la for-

mule

$$\left.\begin{array}{r} H^2 \\ (C^2H^2)^{IV} \\ CO.CO \\ H^2 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} O^2 \\ \\ \\ \end{array}\right]'' \Bigg\} O^2.$$

M. Dessaignes a obtenu en 1857 un acide benzotartrique

$$\left.\begin{array}{r} H(C^7H^5O)' \\ C^2H^2 \\ CO.CO \\ H^2 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} O^2 \\ \\ \\ \end{array}\right] \Bigg\} O^2.$$

D'un autre côté, MM. Ballik et Pilz ont obtenu un acide diacétylotartrique, en traitant l'acide tartrique par le chlorure d'acétyle. Pourtant les analyses de cet acide et de ses sels n'ont pas donné de résultat satisfaisant.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle (3 molécules) sur l'éther tartrique (1 molécule) dans des tubes scellés, il se forme de l'éther diacétylotartrique et il se dégage de l'acide chlorhydrique. L'excès de chlorure d'acétyle ayant été chassé, le résidu des tubes s'est pris par le refroidissement en une masse de cristaux. Ceux-ci ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ils constituent des prismes transparents fortement réfringents paraissant appartenir au système du prisme dissymétrique. C'est le tartrate diéthyldiacétique :

$$\left.\begin{array}{r} 2C^2H^3O \\ (C^2H^2)^{IV} \\ (CO)''(CO)'' \\ 2C^2H^5 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} O^2 \\ \\ \\ \end{array}\right]'' \Bigg\} O^2.$$

Ce corps fond à 63°,5 et se solidifie à 54 degrés en une masse rayonnée. Il bout à 288°,5 sous la pression de 726^{mm},7. Il se dissout aisément dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Il est aussi un peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement. La potasse le dédouble en alcool, acide acétique et acide tartrique.

En soumettant l'éther citrique neutre à l'action du chlorure d'acétyle, l'auteur a obtenu le citrate triéthylacétylique :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\(\text{C}^3\text{H}^4)^{\text{IV}}\end{array}\right\}\text{O}^2\\\text{CO}.\text{CO}.\text{CO}\\\qquad\qquad 3\,\text{C}^2\text{H}^5\end{array}\right]'''\Bigg\}\text{O}^3.$$

C'est un liquide oléagineux, non miscible à l'eau, bouillant à 288 degrés, et distillant en grande partie sans s'altérer.

La formule de cet éther montre que l'acide citrique renferme 4 atomes d'hydrogène typique dont 1 négatif (alcoolique) et 3 positifs. Il est tétratomique-tribasique.

L'acide mucique est hexatomique-bibasique. En effet, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther mucique, M. A. Werigo a obtenu le mucate diéthyltétracétylique :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}4\,\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\(\text{C}^4\text{H}^4)^{\text{VI}}\end{array}\right\}\text{O}^4\\\qquad\text{CO}.\text{CO}\\\qquad\qquad 2\,\text{C}^2\text{H}^5\end{array}\right]''\Bigg\}\text{O}^2.$$

Ce corps constitue des aiguilles incolores, brillantes, assez solubles dans l'alcool bouillant, moins solubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'éther. 1 partie de cet éther exige pour se dissoudre à 17 degrés 244 parties d'alcool à 95 degrés centigrades. Il fond à 177 degrés. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion, on peut le volatiliser entièrement. En terminant, l'auteur formule les conclusions suivantes :

1° L'atomicité d'un acide est exprimée par la somme de ses atomes d'hydrogène positif (remplaçable par des métaux ou des radicaux alcooliques) et négatif (remplaçable par les radicaux d'acides).

2° Le nombre des atomes d'hydrogène négatif peut être déterminé le plus facilement par l'action du chlorure d'acétyle sur les éthers neutres.

3° Ces atomes d'hydrogène se comportent comme les atomes d'hydrogène typique des alcools.

4° Les éthers acétylés des acides polyatomiques sont plus stables que leurs éthers simples. L'eau décompose ces derniers très-facilement, tandis que les éthers acétylés résistent beaucoup mieux, non-seulement à l'action de l'eau, mais encore à l'action de la chaleur.

Sur les acides qu'on peut dériver des cyanures des radicaux oxygénés des alcools diatomiques et triatomiques; par M. Maxwell Simpson (1).

Il est possible d'obtenir avec chaque glycol deux radicaux, l'un monoatomique, l'autre diatomique (2); avec chaque glycérine trois radicaux qui sont respectivement mono, di ou triatomiques. On ne connaît actuellement qu'un petit nombre de cyanures de ces radicaux, et l'on peut se demander si tous les cyanures existent, particulièrement ceux qui renfermeraient de l'oxygène, et si ces derniers se décomposeraient par l'action de la potasse, comme le font les cyanures des radicaux hydrocarbonés. S'il en était ainsi, on pourrait obtenir avec chaque glycol deux acides et avec chaque glycérine trois acides. C'est ce que fait comprendre le tableau suivant :

Alcool diatomique (*glycol*).

		Cyanure.	Acide.
Chlorhydrine du glycol.....	$C^4H^5O^2Cl$	$C^4H^5O^2Cy$ (3)	$C^6H^6O^6$ lactique.
Chlorure d'éthylène	$C^4H^4Cl^2$	$C^4H^4Cy^2$	$C^8H^6O^8$ succinique (bibasique).

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, décembre 1863, t. XIII, p. 44.

(2)

$$\mathrm{C}^2H^6O^2 - H\mathrm{O} = (\mathrm{C}^2H^5\mathrm{O})',$$
$$\mathrm{C}^2H^6O^2 - 2H\mathrm{O} = (\mathrm{C}^2H^4)'',$$
$$\mathrm{C}^3H^8O^3 - H\mathrm{O} = (\mathrm{C}^3H^7\mathrm{O}^2)',$$
$$\mathrm{C}^3H^8O^3 - 2H\mathrm{O} = (\mathrm{C}^3H^6\mathrm{O})'',$$
$$\mathrm{C}^3H^8O^3 - 3H\mathrm{O} = (\mathrm{C}^3H^5)'''.$$

(3) On sait que M. Wislicenus a préparé ce cyanure et l'a transformé en effet en acide lactique.

Alcool triatomique (glycérine).

		Cyanure.	Acide.	
Monochlorhydrine.	$C^6H^7O^4Cl$	$C^6H^7O^4Cy$	$C^8H^8O^8$.	
Dichlorhydrine ...	$C^6H^6O^2Cl^2$	$C^6H^6O^2Cy^2$	$C^{10}H^8O^{10}$	(bibasique).
Trichlorhydrine ...	$C^6H^5Cl^3$	$C^6H^5Cy^3$	$C^{12}H^8O^{12}$	(tribasique).

Le présent Mémoire a pour objet l'étude de l'acide $C^{10}H^8O^{10}$ appartenant à la série glycérique et qui a été obtenu de la manière suivante :

Un mélange de 1 équivalent de dichlorhydrine et de 2 équivalents de cyanure de potassium pur, avec une certaine quantité d'alcool, a été maintenu pendant vingt-quatre heures à la température de 100 degrés, dans des bouteilles d'eau de Seltz bien fermées. Au bout de ce temps tout le cyanure de potassium était transformé en chlorure. Le contenu des bouteilles a été filtré et la solution qui renfermait sans doute le cyanure $C^6H^6O^2Cy^2$ a été additionnée de morceaux de potasse caustique. On a chauffé le tout jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. L'alcool a été distillé, et le résidu a été traité par l'acide nitrique qui a été ensuite chassé par l'évaporation. Il est resté du nitrate de potasse mélangé au nouvel acide qui a été dissous dans l'alcool. En évaporant l'alcool on a obtenu un résidu fortement coloré qui a été repris par l'eau chaude et traité par le chlore. Le tout ayant été neutralisé, on a précipité avec précaution un tiers de l'acide par le nitrate d'argent, puis on a filtré, et on a achevé la précipitation par le nitrate d'argent. Le dernier précipité était parfaitement incolore. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, il a donné un acide incolore, cristallisable et qui a fourni à l'analyse des nombres répondant à la formule $C^{10}H^8O^{10}$.

Le nouvel acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il possède une saveur acide franche. Il fond à environ 135 degrés. Il se décompose à une température plus élevée. L'acide libre donne un abondant précipité blanc avec l'acétate de plomb. Il n'est pas précipité par l'eau de chaux. Neutralisé par un alcali, il donne un précipité blanc avec le sublimé corrosif, un précipité brun pâle avec le perchlorure de fer. Il donne avec les sels de cuivre un précipité blanc-bleuâtre ; il se trouble par le chlorure de baryum.

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^6H^6O^2Cy^2 + 2KHO^2 + 4HO = C^{10}\frac{H^6}{K^2}O^{10} + 2AzH^3.$$

Il est bibasique, car son sel d'argent renferme $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$. L'auteur a aussi préparé l'éther diéthylique $C^{10}H^6(C^4H^5)^2O^{12}$. Ce dernier passe entre 295 et 300 degrés, en se décomposant partiellement.

Le nouvel acide offre la même relation avec l'acide pyrotartrique, que l'acide malique avec l'acide succinique :

Acide succinique...	$C^8H^6O^8$	Acide pyrotartrique..	$C^{10}H^8O^8$
Acide malique	$C^8H^6O^{10}$	Nouvel acide	$C^{10}H^8O^{10}$

Il possède la composition d'un homologue de l'acide malique. L'auteur propose de le nommer oxypyrotartrique.

Action du zinc sur un mélange d'iodure et d'oxalate de méthyle; par MM. E. Frankland et B.-F. Duppa (1).

On sait que M. Frankland a décrit récemment un procédé qui permet de préparer l'acide leucique par synthèse, en remplaçant 1 atome d'oxygène dans l'acide oxalique par 2 atomes d'éthyle. Il exprime les relations qui existent entre ces corps par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^2\left\{\begin{matrix}O\\O\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide oxalique.}} \qquad \underbrace{C^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\O\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide leucique.}}$$

Cette substitution a été effectuée en faisant agir le zinc-éthyle sur l'éther oxalique.

Les auteurs ont trouvé depuis que ce procédé peut être simplifié en chauffant l'éther oxalique avec un mélange d'iodure

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XIII, p. 140; février 1864.

d'éthyle et de zinc en proportions équivalentes. On produit ainsi le zinc-éthyle pendant la réaction elle-même.

L'opération est terminée lorsque le tout s'est solidifié en une masse d'apparence résineuse. En distillant celle-ci avec de l'eau, on obtient une quantité notable d'éther leucique.

Ce procédé est applicable à un grand nombre de réactions semblables, avec les homologues de l'éther oxalique et de l'iodure d'éthyle.

On a obtenu ainsi de nombreux acides appartenant à la série lactique. Cette Note a pour objet la description d'un de ces acides, l'acide *diméthoxalique*, obtenu par l'action du zinc sur un mélange d'oxalate de méthyle et d'iodure de méthyle.

2 équivalents d'iodure de méthyle ont été mélangés avec 1 équivalent d'oxalate de méthyle, et mis en contact avec un excès de zinc amalgamé dans un appareil qui permettait aux vapeurs de refluer.

On a chauffé pendant vingt-quatre heures de 70 à 100 degrés. Le tout s'est converti en une masse jaunâtre résineuse, qui a été distillée avec de l'eau. Il a passé de l'alcool méthylique et on a obtenu un résidu qui renfermait, indépendamment de l'excès de zinc, de l'iodure de zinc, de l'oxalate de zinc et le sel de zinc du nouvel acide. On a délayé dans l'eau et on a fait bouillir la liqueur avec un excès de baryte. On a ensuite fait passer un courant de gaz carbonique à travers la solution, on l'a filtrée et on a précipité l'iode par l'oxyde d'argent humide. La liqueur alcaline ayant été saturée de nouveau, puis filtrée, on l'a évaporée et on a obtenu de brillantes aiguilles de diméthoxalate de baryte :

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ O \\ OH \\ OBa \end{array} \right.$$

Avec ce sel de baryte, on a préparé l'acide lui-même.

L'acide diméthoxalique est solide, blanc, cristallisable en magnifiques prismes semblables à ceux de l'acide oxalique. Il fond à 75°,7 et se volatilise lentement, même à la température ordi-

naire. Il se sublime assez rapidement à 50 degrés, et se dépose en magnifiques prismes sur une surface froide. Il bout à environ 212 degrés et distille sans décomposition. C'est un acide puissant qui forme une nombreuse série de sels, dont quelques-uns cristallisent. Le sel d'argent, qui cristallise en écailles nacrées par le refroidissement de sa solution bouillante, renferme :

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ O \\ OH \\ OAg \end{array} \right.$$

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques azotées; par M. A. Strecker (1).

On sait que l'on réduit les corps nitrogénés, c'est-à-dire qui renferment les éléments de l'acide hypoazotique substitués à de l'hydrogène, par certains agents, tels que l'hydrogène sulfuré, les sels ferreux, le fer en présence de l'acide acétique. On convertit la combinaison nitrogénée en un composé amidé, en remplaçant le groupe AzO^4 par le groupe AzH^2. C'est ainsi que la nitrobenzine se convertit en aniline, l'acide nitrobenzoïque en acide amidobenzoïque. Mais lorsqu'on emploie comme agent réducteur le sodium, on obtient des résultats différents : il se forme alors une nouvelle classe de combinaisons azotées, parmi lesquelles l'auteur décrit d'abord l'*acide azobenzoïque*.

Cet acide se forme lorsqu'on traite une solution concentrée de nitrobenzoate de soude par l'amalgame de sodium. La liqueur s'échauffe, se colore en jaune orangé, et ne renferme pas une trace d'ammoniaque. Lorsqu'on la traite, la réaction terminée, par l'acide sulfurique étendu, il se forme un précipité volumineux, d'un jaune pâle, qui prend une apparence pulvérulente lorsqu'on

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 129 (nouvelle série, t. LIII); février 1864.

opère à chaud et qu'on ajoute de l'alcool. Ce corps est l'acide azobenzoïque $C^{14}H^{5}AzO^{4}$.

Il constitue, à l'état de pureté, une poudre fine amorphe, d'un jaune pâle. Il ne perd rien de son poids à 100 degrés ni à 170. Il fond à une température plus élevée, et se décompose en émettant des vapeurs jaunes. Il est très-peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et s'en précipite par l'addition de l'eau.

Cet acide prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}}_{\text{Acide nitrobenzoïque.}} + 4Na = \underbrace{C^{14}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Acide azobenzoïque.}} + 4NaO.$$

Voici la composition de quelques azobenzoates :

Azobenzoate de baryte.	$C^{14}H^{4}BaAzO^{4} + 5HO$, précipité jaune ;
Azobenzoate d'argent. .	$C^{14}H^{4}AgAzO^{4}$, précipité blanc jaunâtre ;
Azobenzoate d'éthyle. .	$C^{14}H^{4}(C^{4}H^{5})AzO^{4}$, magnifiques aiguilles d'un jaune d'or.

Acide hydrazobenzoïque. — Lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux à une solution bouillante d'azobenzoate de soude additionnée de soude caustique, il se sépare d'abord de l'oxyde ferrique, qui se convertit peu à peu en oxyde noir ferroso-ferrique, à mesure qu'on ajoute du sulfate ferreux. La solution filtrée est à peine colorée en jaune. L'acide chlorhydrique en sépare un précipité blanc-jaunâtre, qui constitue l'acide hydrazobenzoïque $C^{14}H^{6}AzO^{4}$.

Cet acide est à peu près insoluble dans l'eau ; il se dissout à peine dans l'alcool bouillant, et s'en dépose, lorsqu'on y ajoute de l'eau, sous forme de flocons blanchâtres. Il se dissout dans l'ammoniaque et dans les alcalis, et forme des solutions faiblement colorées en jaune, qui attirent l'oxygène de l'air en prenant une teinte plus foncée. Dans ces circonstances, l'acide hydrazobenzoïque se convertit en acide azobenzoïque.

Lorsqu'on fait bouillir le premier de ces acides avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en acide azobenzoïque et en acide amidobenzoïque :

$$\underbrace{2C^{14}H^{6}AzO^{4}}_{\text{Acide hydrazobenzoïque.}} = C^{14}H^{5}AzO^{4} + \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Acide amidobenzoïque.}}.$$

Ce dédoublement semble indiquer que la formule de l'acide hydrazobenzoïque est $C^{28}H^{12}Az^2O^8$, ce que rend probable, d'un autre côté, la règle relative à la somme des atomes d'hydrogène et d'azote. Cette somme serait un nombre impair avec la formule simple $C^{14}H^6AzO^4$.

L'acide nitrohippurique se dédouble sous l'influence de l'amalgame de sodium en acide azobenzoïque et en glycocolle :

$$\begin{aligned} & C^{18}H^8(AzO^4)AzO^6 + 4Na + 2HO \\ = & C^{14}H^5AzO^4 + C^4H^5AzO^4 + 4NaO. \end{aligned}$$

Synthèse de l'acide butyrique ; par M. Arnulf Schœyen (1).

Les carbures d'hydrogène

$$C^nH^{2n+2},$$

qu'on désigne ordinairement sous le nom de radicaux alcooliques, présentent d'après M. Carius des relations d'isomérie physique avec les hydrures de ces radicaux. En traitant l'éthyle

$$C^4H^{10}$$

par le brome, ce chimiste a obtenu du bromure de butylène

$$C^4H^8Br^2.$$

Il a émis l'opinion qu'en présence d'une quantité de brome moins considérable, il se formerait un bromure C^4H^9Br *physiquement* isomère avec le bromure de butyle. L'auteur a développé ce sujet. Ayant mélangé volumes égaux de chlore et de gaz éthyle (2)

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 233 (nouvelle série, t. LIV); mai 1864.

(2) Pour le préparer, l'auteur introduit dans des tubes forts des lames de zinc bien décapées, puis la quantité d'iodure d'éthyle nécessaire pour former de l'iodure de zinc avec tout le zinc et un volume d'éther parfaitement anhydre égal à celui de l'iodure d'éthyle. Après avoir fermé les tubes effilés, de manière à laisser une longue pointe capillaire, il les chauffe à 100 degrés. Au bout de quelques heures tout le zinc est dissous et il se forme du zinc-éthyle avec la moitié de l'iodure d'éthyle. On ouvre alors les tubes de manière à

débarrassé de vapeurs d'éther par l'acide sulfurique, il a exposé le flacon à une lumière diffuse un peu vive; il a observé immédiatement une condensation et la formation d'un liquide oléagineux. Ce produit est un mélange de chlorure de butyle

$$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^9\mathrm{Cl}$$

avec des produits de substitution plus avancés dont on ne peut éviter la formation. A la lumière solaire ils se forment plus abondamment encore. La moitié de ce liquide oléagineux a passé au-dessous de 100 degrés. Comme le chlorure de butyle bout à 70 degrés, on n'a recueilli que ce qui a passé au-dessous de 90 degrés, et on a fait réagir ce produit sur l'acétate de potasse en présence de l'acide acétique, dans des tubes fermés. On a obtenu un liquide bouillant de 114 à 120 degrés et qui était formé en très-grande partie par de l'acétate de butyle

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{C}^4\mathrm{H}^9\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O}\end{array}\right\}\mathrm{O}.$$

(Celui-ci bout à 114 degrés.)

On a décomposé ce produit en vase clos par une solution de baryte. Tout s'est dissous. On a distillé et on a fait bouillir le produit aqueux de la distillation, dont l'odeur rappelait d'une manière éloignée celle de l'alcool amylique, avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Après avoir distillé le liquide on a saturé le produit de la distillation par le carbonate de chaux. On a obtenu ainsi un sel de chaux qui possédait la forme cristalline et la composition du butyrate de chaux.

---

laisser dégager l'hydrure d'éthyle qui a pu se former accidentellement par l'action d'une trace d'eau; puis, après les avoir fermés de nouveau, on les chauffe à 130 ou 140 degrés. La seconde moitié de l'iodure d'éthyle réagissant alors sur le zinc-éthyle, il se forme de l'éthyle et de l'iodure de zinc. La réaction terminée, on refroidit les tubes dans l'eau glacée, on en ouvre la pointe par un trait de chalumeau et on les met rapidement en communication avec un gazomètre par le moyen d'un tube en caoutchouc.

Sur l'iodocyanamylène; par M. Erlenmeyer (1).

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de cyanogène à un excès d'amylène, aucune réaction chimique ne s'accomplit à la température ordinaire. Mais lorsqu'on ajoute de l'amylène goutte à goutte à de l'iodure de cyanogène, celui-ci s'échauffe et se liquéfie. Lorsqu'on mélange les deux corps dans le rapport des poids moléculaires, on obtient un liquide brun tenant en suspension un corps floconneux plus foncé encore. On a essayé de purifier ce corps en le distillant avec de l'eau. Il a passé un liquide brun bien plus dense que l'eau qu'on a décoloré par le bisulfite de soude. Cette substance a donné à l'analyse des nombres qui ne s'accordent pas très-bien avec la formule

$$\mathrm{C^6H^{10}AzI} = \mathrm{C^5H^{10}, CyI}.$$

Elle renferme de l'azote et de l'iode. Soumise à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, elle a laissé dégager de l'ammoniaque, et il s'est formé de l'iodure de potassium, qui s'est déposé. La liqueur alcoolique renfermait en dissolution un acide qu'on a extrait par l'éther, après avoir chassé l'alcool et après avoir sursaturé par l'acide sulfurique. Cet acide pourrait être de l'acide leucique formé en vertu de la réaction suivante :

$$\mathrm{C^6H^{10}AzI + 2KHO + H^2O = C^6H^{11}KO^3 + KI + AzH^3}.$$

L'auteur annonce qu'il poursuit ces recherches.

Sur le carbonate tétréthylique ou orthocarbonate d'éthyle; par M. Henry Bassett (2).

L'auteur a indiqué récemment un procédé avantageux pour préparer le sous-formate (*subformate*) d'éthyle $\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH})''' \\ (\mathrm{C^2H^5})^3\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$ (3)

---

(1) *Notiz über die Synthese des Leucins und der Leucinsaüre aus den Elementen*, von Emil Erlenmeyer (*Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, VI, p 545).

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 198; juin 1864.

(3) C = 12; H = 1; O = 16.

qui a été décrit par MM. Williamson et Kay. Ce procédé consiste à ajouter du sodium à un mélange de chloroforme et d'alcool absolu.

Il a observé depuis qu'en ajoutant une solution alcoolique d'éthylate de sodium à du chloroforme, on observe un dégagement abondant de gaz qui est formé presque entièrement par de l'oxyde de carbone, et que, dans ce cas, la quantité de sous-formate d'éthyle est beaucoup moins considérable. Cela est dû à cette circonstance, qu'une certaine quantité de sous-formate est décomposée par l'éthylate de sodium, tandis qu'en ajoutant du sodium à un excès d'alcool et de chloroforme on conserve toujours un excès de ce dernier. La décomposition secondaire dont il s'agit peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2\left.\begin{matrix}(CH)''' \\ (C^2H^5)\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Sousformate d'éthyle.}} + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ Na\end{matrix}\right\}O$$

$$= CO + \underbrace{CHNaO^2}_{\text{Formiate de sodium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{3\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Éther.}}.$$

L'auteur a été amené, dans le cours de ces expériences, à étudier l'action de l'éthylate de sodium sur quelques autres chlorures plus ou moins voisins du chloroforme. Malheureusement les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle et les différents chlorures de carbone sont peu ou point attaqués par l'éthylate de sodium.

En attaquant la chloropicrine par ce corps il a réussi à obtenir un composé qu'on doit envisager comme l'éther tétréthylique ou l'orthocarbonate d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^{IV} \\ (C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4$.

On opère de la manière suivante :

40 grammes de chloropicrine sont mélangés avec 300 grammes d'alcool absolu, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Le ballon étant chauffé dans un bain-marie jusqu'au point d'ébullition de l'alcool, on ajoute 24 grammes de sodium par pe-

tites portions de $\frac{1}{2}$ gramme. On continue à chauffer, et, lorsque la réaction est terminée, on distille l'alcool et on ajoute de l'eau au résidu. Une huile vient surnager, c'est l'orthocarbonate d'éthyle :

$$\underbrace{C(AzO^2)Cl^3}_{\text{Chloropicrine.}} + 4\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O\right] = 3NaCl + \underbrace{NaAzO^2}_{\text{Nitrite de sodium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Orthocarbonate d'éthyle.}}.$$

Indépendamment du chlorure et du nitrite, il se forme comme produits secondaires du carbonate et de l'ammoniaque.

L'huile séparée de la solution aqueuse est lavée, séchée sur du chlorure de calcium, et purifiée par distillation fractionnée. Elle bout de 158 à 159 degrés. Sa densité est égale à 0,925.

Elle possède une odeur aromatique particulière.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,80. La densité théorique pour la formule $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4$ serait 6,65.

On a fait bouillir une petite quantité de la substance avec de la potasse alcoolique : il s'est déposé une quantité notable de carbonate.

L'acide borique anhydre, mis en digestion pendant quelques heures à 100 degrés avec l'orthocarbonate d'éthyle, s'y dissout, s'y éthérifie et le convertit en carbonate d'éthyle ordinaire

$$\left.\begin{matrix}CO\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^3,$$

bouillant à 125 degrés.

On peut interpréter cette réaction par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4 + 2B^2O^3 = \underbrace{(C^2H^5)^2Bo^4O^7}_{\text{Biborate d'éthyle.}} + \underbrace{(C^2H^5)^2CO^3}_{\text{Carbonate diéthylique.}}.$$

On le voit, le mode de formation, la composition et les réactions de la substance qui vient d'être décrite montrent qu'elle constitue en réalité le carbonate tétréthylique, correspondant à l'hydrate carbonique normal $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET.

ANNALES DE POGGENDORFF. — Troisième numéro de 1864.

Détermination du système cristallin et des constantes optiques du tartrate double de potasse et de soude; influence de la température sur ces constantes optiques; détermination des indices de réfraction de l'eau distillée et de l'huile de navets à diverses températures; par M. Müttrich (p. 398-431).

Ce travail étendu est essentiellement une monographie optique du tartrate double de potasse et de soude; les mesures d'indices relatives à l'eau distillée et à l'huile de navets ont été rendues nécessaires par la méthode adoptée pour porter le sel à diverses températures. Les expériences ont été exécutées dans le laboratoire et avec les conseils de M. Neumann, à Kœnigsberg.

Les mesures de la forme cristalline peuvent être regardées comme une confirmation de celles de M. Rammelsberg.

L'étude optique a compris la série suivante de déterminations :

1° Mesure des trois indices principaux pour les rayons jaunes de la flamme de l'alcool salé et les rayons rouges transmis par un verre monochromatique, au moyen de trois prismes convenablement taillés, à la température de l'atmosphère ambiante.

2° Détermination de l'angle apparent des axes optiques par les mêmes rayons et dans les mêmes circonstances, au moyen d'un goniomètre analogue à celui de Babinet, muni d'une tourmaline polarisante et d'une tourmaline analysante; la connaissance de l'indice moyen permettait ensuite de calculer facilement l'angle vrai des axes optiques.

3° Mesure du diamètre apparent des anneaux qui environnent les extrémités des axes optiques, au moyen du même goniomètre.

4° Mesure de l'angle apparent des axes optiques, le cristal étant plongé dans de l'huile de navets portée successivement à diverses températures comprises entre 15 et 50 degrés.

5° Mesure du diamètre apparent des anneaux dans les mêmes conditions.

6° Détermination des indices moyens relatifs de réfraction avec un prisme plongé dans l'huile de navets successivement portée à diverses températures comprises entre les mêmes limites.

7° Détermination des indices moyens relatifs de l'arragonite plongée dans l'huile de navets aux températures comprises entre 15 et 65 degrés.

Les expériences de Rüdberg faisant connaître les indices absolus de l'arragonite entre ces limites de température, il était facile de calculer les indices absolus de l'huile de navets, et, ces indices une fois connus, les observations sur le tartrate de potasse et de soude plongé dans l'huile de navets chauffée devenaient à leur tour calculables.

Les résultats de l'ensemble de ces recherches sont contenus dans le tableau suivant :

Températures en degrés centigrades.	INDICES DE RÉFRACTION		
	plus petit.	moyen.	plus grand.
	Lumière rouge.		
16°.....	1,49117	1,49299	1,49641
20.....	1,49059	1,49241	1,49579
25.....	1,48985	1,49169	1,49500
35.....	1,48841	2,49028	1,49355
45.....	1,48690	1,48886	1,49200
	Lumière jaune.		
15.....	1,49155	1,49333	1,49683
25.....	1,49134	1,49314	1,49659
35.....	1,49108	1,49293	1,49628
45.....	1,49079	1,49269	1,49595

Les expériences sur l'eau distillée ont été une application de la méthode employée pour l'huile de navets. Elles ne paraissent pas s'être accordées avec les expériences classiques de Frauenhofer.

Sur la force coercitive de diverses espèces d'acier; par M. de Waltenhofen (p. 431-459).

Mesure des aimantations temporaires communiquées par le courant électrique à des barreaux d'acier de diverses natures.

Sur les spectres des corps simples et de leurs combinaisons; par M. Alexandre Mitscherlich (p. 459-489).

Ce Mémoire confirme et étend le résultat des expériences publiées dans le tome LXIX de la 3e série de ces *Annales*, savoir : la différence qui existe entre le spectre caractérisque d'un métal et le spectre de ses combinaisons. En outre, M. Alexandre Mitscherlich cherche à établir entre la constitution des spectres des combinaisons haloïdes d'un même métal et leurs poids atomiques des relations qu'il ne présente lui-même qu'avec une grande réserve.

Il est d'ailleurs impossible de rendre compte du détail des expériences sans les figures dont elles sont accompagnées.

Sur les effets électriques de l'agitation des fils métalliques plongés dans les liquides; par M. Henrici (p. 489-510).

Lorsqu'on agite au sein du liquide où il est plongé un des métaux composant un élément voltaïque, le renouvellement des surfaces de contact détermine en général un accroissement d'intensité du courant. De même, si deux fils homogènes, d'un métal oxydable principalement, sont plongés dans un liquide conducteur, et qu'on agite l'un d'eux, il se produit un courant qu'on explique de la même manière. En cherchant à observer ces deux phénomènes dans des circonstances variées, M. Henrici a rencontré quelques anomalies, qu'il s'efforce de ramener au principe général du renouvellement des surfaces de contact.

Note sur la constitution du soleil; par M. Magnus (p. 510-512).

M. Magnus confirme l'hypothèse de M. Kirchhoff sur la constitution du soleil par les expériences suivantes :

Si dans une flamme de gaz à peine lumineuse on introduit un

fragment de sodium, on sait qu'elle devient beaucoup plus lumineuse, mais on peut reconnaître qu'en même temps l'intensité de son rayonnement calorifique est fortement augmentée. Cela est d'autant plus remarquable, que l'introduction du fragment de sodium et du fil de platine qui le soutient abaisse bien certainement la température de la flamme.

Si l'on introduit dans la même flamme un disque de platine, le rayonnement calorifique est encore plus augmenté, bien que la température doive s'abaisser plus que dans la première expérience. M. Magnus, avec un disque de 55 millimètres de diamètre, a presque doublé le rayonnement d'une flamme primitivement non lumineuse.

En étendant une couche de carbonate de soude sur la plaque de platine, on a augmenté l'effet calorifique d'environ moitié. Il a augmenté encore à peu près de la même quantité lorsque au-dessus du disque de platine on a introduit dans la flamme un fragment de sodium, de manière à la charger de vapeurs de ce métal, sans que le sodium incandescent lui-même pût rayonner vers l'appareil thermo-électrique.

Le lithium et le strontium ont donné des résultats analogues.

On voit par ces expériences que les corps gazeux rayonnent beaucoup moins de chaleur que les corps solides ou liquides; il est donc difficile d'admettre que le rayonnement solaire ait son origine dans une photosphère gazeuse dont le soleil serait environné. On voit en outre que le sodium incandescent (résultant de la décomposition du carbonate de soude déposé sur le platine) rayonne beaucoup plus de chaleur que le platine, à égalité de température.

On voit enfin que les vapeurs de sodium ne peuvent absorber qu'une faible partie du rayonnement calorifique d'un corps solide ou liquide.

Quatrième numéro.

Sur la formation de la glace dans la mer; par M. Edlund (p. 513-551).

M. Edlund rappelle : 1° que l'eau de mer a son maximum de

densité notablement au-dessous de son point de congélation; 2° qu'elle peut se refroidir de plusieurs degrés au-dessous du point de congélation, et qu'elle paraît être alors dans un état d'équilibre moins instable que l'eau pure refroidie au-dessous de zéro; une agitation modérée ne suffit pas à la congeler; il faut une vive agitation et le contact de la glace déjà formée.

De ces deux propriétés résulte la possibilité d'une distribution des températures telle, que les couches inférieures de la mer soient beaucoup plus froides que les couches superficielles. Il peut donc, sous l'influence d'un refroidissement prolongé et d'une agitation accidentelle, se former de la glace au fond de la mer; la glace ainsi produite doit être analogue à la glace qui se forme dans de l'eau refroidie au-dessous de zéro, c'est-à-dire constituer le plus souvent une sorte de bouillie d'aiguilles solides mélangées d'eau. Parvenue à la surface, cette bouillie peut s'y conserver quelque temps, malgré le mouvement des vagues qui n'altère pas sensiblement la position des molécules contiguës; sous l'influence d'un autre mouvement, par exemple près des côtes, toute la masse finit par se prendre en une couche compacte.

M. Edlund confirme cette manière de voir par de nombreuses observations recueillies chez les habitants des côtes de Suède et de Norwége et des îles de la mer Baltique. Cette partie de son travail n'est évidemment pas susceptible d'analyse.

Sur la théorie de la décharge de la bouteille de Leyde; par M. Kirchhoff (p. 551-566).

On peut considérer les expériences de M. Feddersen comme ayant définitivement démontré que, dans de certaines conditions, la décharge de la bouteille de Leyde est une succession de décharges de directions alternativement opposées. M. Kirchhoff montre que ce résultat peut se déduire d'une théorie mathématique qui, sans représenter tout à fait la réalité des phénomènes, en est certainement très-voisine. Les principes de cette théorie sont les hypothèses suivantes :

1° On admet que le potentiel de l'électricité libre sur les deux corps entre lesquels la décharge a lieu, conserve la même valeur pendant toute la durée de la décharge.

2° On admet que les charges électriques des deux armatures et leurs potentiels conservent la même valeur pendant la décharge que dans l'état d'équilibre.

3° On admet enfin que l'intensité du courant électrique est la même dans tous les points de l'arc conducteur.

Sur les propriétés de la glace; par M. Reusch (p. 573-579).

Dans une couche de glace parfaitement homogène, formée pendant la nuit à la surface d'une cuvette pleine d'eau, on a pu tailler un prisme d'environ 60 degrés d'angle réfringent, ayant ses arêtes parallèles à l'axe de double réfraction. Au moyen de ce prisme et de verres sensiblement monochromatiques, M. Reusch a déterminé les valeurs suivantes des indices de réfractions :

	Indice ordinaire.	Indice extraordinaire.
Rouge transmis par un verre bleu de cobalt	1,306	1,307
Vert	1,312	1,314
Violet extrême	1,317	1,321

Le reste de la Note a pour objet l'expérience sur l'apparente plasticité de la glace, qui a été déjà mentionnée dans notre *Revue* du mois d'avril.

Sur la théorie de la lumière; par M. Lorenz; deuxième Mémoire (p. 579-601).

Développement mathématique d'une théorie que l'auteur s'est attaché à rendre absolument indépendante de toute hypothèse sur les forces moléculaires.

Sur le courant induit dans le circuit de la bouteille de Leyde; par M. Riess (p. 613-615).

Note qui se rattache trop étroitement aux publications antérieures de l'auteur pour être l'objet d'une analyse séparée.

Sur un moyen de mesurer les angles d'un prisme à peu près équilatéral; par M. F. Place (p. 624-628).

On pose l'une des faces du prisme sur un plan incliné d'environ 30 degrés à l'horizon; la deuxième face de l'angle dont l'arête est au bas du plan incliné est alors presque verticale. On observe avec une lunette l'image réfléchie d'une règle verticale divisée placée au devant. On recommence la même opération en posant successivement sur le plan incliné les deux autres faces du prisme. Les déplacements observés de l'image de la règle verticale divisés par la distance de la règle au prisme, sont approximativement égaux aux tangentes des doubles des différences des angles du prisme. La somme des angles étant d'ailleurs de 180 degrés, les valeurs individuelles sont faciles à obtenir.

Sur la conductibilité du fer aimanté; par M. Holmgren (p. 628-637).

M. Holmgren a étudié la conductibilité du fer à l'état naturel et du fer aimanté par un procédé analogue à celui dont M. de Senarmont s'est servi dans ses recherches sur les corps cristallisés. Il n'a pas trouvé que l'aimantation exerçât sur la conductibilité une influence appréciable par cette méthode.

Sur un pendule propre à faciliter les démonstrations des figures acoustiques de M. Lissajous; par M. G. Mos (p. 646-650).

Le couteau de suspension d'un pendule porte un appendice latéral auquel est suspendu un deuxième pendule dont on peut faire varier la longueur et dont le plan d'oscillation est perpendiculaire à celui du premier. Si les deux pendules sont mis simultanément en mouvement, il est clair que le deuxième décrira une courbe dont la projection sur un plan horizontal pourra reproduire toutes les figures de Lissajous.

PHILOSOPHICAL MAGAZINE. — Numéro de mars 1864.

Sur la grandeur d'une goutte liquide formée dans diverses circonstances; par M. Tate (p. 176-180).

M. Tate a observé les faits suivants :

1° Le poids des gouttes liquides qui se forment à l'extrémité d'un tube étroit est proportionnel au diamètre du tube;

2° Le poids des gouttes qui se forment à l'extrémité d'un cylindre plein peut être représenté par la somme d'un terme constant et d'un terme proportionnel au diamètre du cylindre;

3° Toutes choses égales d'ailleurs, le poids des gouttes d'un liquide donné est diminué par l'élévation de température;

4° Il est modifié par la présence de matières en dissolution;

5° Il est indépendant de la nature du corps solide sur lequel les gouttes se forment, pourvu que ce solide soit mouillé par le liquide.

Il peut y avoir lieu de tenir compte de ces diverses circonstances dans l'application de certaines méthodes analytiques et dans le dosage de certains médicaments actifs dont on a l'habitude de prescrire un nombre de gouttes déterminé.

Sur quelques propriétés de la glace; par M. Reusch (p. 192-194).

M. Reusch a observé qu'en suspendant un poids au milieu d'une lame de glace de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, soutenue à ses deux extrémités par des fils de soie ou de coton, la lame se courbait peu à peu, et que la flèche de courbure pouvait atteindre 6 à 8 millimètres lorsque la longueur de la lame était de 45 à 80 millimètres.

Sur la théorie dynamique de la chaleur; par M. Macquorn Rankine (p. 194-196).

Réponse aux objections de M. Gill contenues dans le cahier de février du *Philosophical Magazine*.

Sur de prétendues objections à la théorie dynamique de la chaleur; par M. James Croll (p. 196-198).

Autre réponse aux mêmes objections.

Expériences sur le tourniquet électrique; par M. Tomlinson (p. 202-218).

Résumé et discussion des expériences sur le tourniquet électrique publiées par divers auteurs. M. Tomlinson adopte la théorie généralement reçue aujourd'hui, qui consiste à expliquer le mouvement du tourniquet par la répulsion qui s'exerce entre l'air électrisé et l'appareil mobile.

Sur le climat de la terre aux temps paléozoïques; par M. Sterry Hunt (p. 236-237).

M. Sterry Hunt reconnaît à M. Tyndall la priorité de l'hypothèse qui explique la haute température des climats paléozoïques par le pouvoir absorbant d'une atmosphère chargée d'acide carbonique.

Sur les propriétés électriques du papier-pyroxyline et de la poudre-coton; par M. Silliman jeune (p. 240).

La pyroxyline, sous ses diverses formes, paraît être, de toutes les substances connues, la plus disposée à s'électriser négativement.

Numéro d'avril.

De l'influence des marées sur la rotation de la terre et sur le mouvement moyen de la lune; par M. James Croll (p. 285-294).

On sait que M. J.-R. Mayer a fait remarquer que le frottement de l'onde des marées contre la surface de la terre tend à ralentir le mouvement diurne de rotation, en développant de la chaleur. M. James Croll étudie cette influence des marées, en ayant égard

au mouvement de la terre et de la lune autour de leur centre de gravité, et arrive à la conclusion que les marées solaires doivent tendre à accélérer le mouvement moyen de la lune autour de la terre.

Sur l'hypothèse des tourbillons moléculaires; par M. Macquorn Rankine (p. **313**).

M. Rankine rappelle les principaux traits de l'hypothèse, dite des *tourbillons moléculaires* (*molecular vortices*), par laquelle il a essayé, depuis 1849, d'expliquer d'une manière mécanique les phénomènes calorifiques, et qui n'a pas toujours été exactement reproduite par les auteurs qui en ont parlé. On à dit quelquefois que l'hypothèse consistait à regarder les corps comme constitués par des atomes pondérables, environnés d'atmosphères éthérées en mouvement; en réalité, l'hypothèse attribue aux atomes centraux des tourbillons le rôle qu'on attribue ordinairement à l'éther, et aux atmosphères le rôle qu'on attribue à la matière pondérable. « Je suppose, dit M. Rankine, que le rayonnement de la chaleur résulte des oscillations des noyaux centraux des tourbillons, qui se transmettent par ondulations, en vertu des actions à distance que ces noyaux exercent les uns sur les autres; la chaleur thermométrique, au contraire, résulte de l'agitation des atmosphères qui donne naissance à une pression extérieure, suivant les lois connues de la force centrifuge. Il y a émission de chaleur lorsque, le tourbillonnement des atmosphères étant plus rapide que l'oscillation des noyaux, le mouvement des noyaux tend à s'accélérer et celui des atmosphères à se ralentir; il y a absorption lorsque, l'oscillation des noyaux étant plus rapide que le tourbillonnement des atmosphères, le mouvement des noyaux tend à se ralentir et celui des atmosphères à s'accélérer. Dans les gaz parfaits, les oscillations des noyaux ne sont pas sensiblement gênées par les atmosphères, et la transmission du rayonnement est rapide; dans les substances d'une plus forte densité, chaque noyau est comme chargé d'une partie de son atmosphère (ainsi qu'un pendule qui oscille dans un milieu résistant), et la transmission du rayonnement est plus lente. C'est cette notion parti-

culière des fonctions respectives des noyaux et de leurs atmosphères qui distingue mon hypothèse d'autres hypothèses où il est également question de noyaux et d'atmosphères, telles que l'hypothèse de Mossotti, ou qui cherchent à expliquer les phénomènes calorifiques par des mouvements moléculaires, telles que l'hypothèse de Herapath. »

Numéro de mai.

Sur la cause physique de l'époque glaciaire; par M. Frankland (p. 321-341).

M. Frankland cherche à faire voir qu'il suffit d'une température plus élevée de l'Océan pour rendre compte de l'immense extension qu'ont présentée autrefois les glaciers. Il attribue d'ailleurs cette température plus élevée à la chaleur propre du globe.

Nouvelle méthode pour déterminer la chaleur spécifique des gaz sous pression constante; par M. Akin (p. 341-346).

Soit un gaz renfermé dans une enveloppe solide peu conductrice, que traverse une spirale de platine; le passage d'un courant électrique dans la spirale pourra échauffer le gaz au point que sa force élastique suffise à briser l'enveloppe. M. Akin pense qu'on pourrait déduire de ce genre d'expériences des déterminations de la chaleur spécifique sous volume constant, plus exactes que celles qu'on a obtenues par les anciennes méthodes.

Sur la nature des vibrations calorifiques; par M. James Croll (p. 346-348).

L'auteur suppose que les vibrations calorifiques ne consistent pas dans des excursions des atomes de part et d'autre de leurs positions d'équilibre, mais dans une série de contractions et de dilatations alternatives de ces mêmes atomes.

Sur l'expansion des liquides; par M. John James Waterston (p. 348-353).

Note relative à une formule par laquelle l'auteur croit pouvoir

représenter d'une manière rigoureuse la loi de dilatation de tous les liquides.

Sur la dynamique de la batterie galvanique; par M. Williamson (p. 353-356).

Réponse à des critiques que M. James Napier avait adressées à une leçon de M. Williamson sur la dynamique de la batterie galvanique.

Sur la cause du refroidissement produit par la tension des corps solides; par M. James Croll (p. 380-382).

M. Croll pense éclaircir le phénomène du refroidissement produit par la tension d'un solide en disant que la tension contre-balance une partie de la force de cohésion, qu'en conséquence la chaleur propre du solide devient capable de le dilater et qu'elle se transforme partiellement en travail, tandis qu'elle accomplit cette dilatation.

Numéro de juin.

Sur la mesure des hauteurs par le baromètre et la réfraction atmosphérique considérées en ayant égard à la constitution de l'atmosphère qui résulte des observations de M. Glaisher; par M. Paul de Saint-Robert (p. 401-425).

Il paraît résulter des observations faites par M. Glaisher dans huit ascensions aérostatiques, que la densité de l'air décroît à peu près proportionnellement à l'accroissement de hauteur. M. de Saint-Robert examine en détail les changements qu'il faut apporter à la formule barométrique de Laplace et à la formule des réfractions astronomiques, si l'on regarde cette loi comme exacte.

Sur de nouvelles figures liquides produites par la cohésion; par M. Tomlinson (p. 425-432).

M. Tomlinson a examiné ce qui se passe lorsqu'une goutte liquide est déposée à la surface d'un liquide moins dense et pénètre dans son intérieur. Il a ainsi obtenu une série de figures

très-variées, qui lui ont paru caractéristiques des liquides et propres à les faire reconnaître.

Sur les relations électriques des métaux plongés dans des substances fondues; par M. Gore (p. 446-452).

M. Gore a observé les courants électriques produits lorsqu'on plonge deux métaux différents dans diverses substances rendues conductrices par la fusion. Il se borne à rapporter la direction des courants produits, et convient qu'il n'a pris aucune précaution pour écarter les diverses influences perturbatrices auxquelles ces expériences étaient exposées. Il a trouvé que dans un mélange de chaux, de soude et de silice fondues, le charbon était positif par rapport au nickel ; il espère en multipliant ces expériences trouver quelque combinaison où le charbon soit positif, qui puisse être employée comme pile.

Recherches hydrodynamiques en rapport avec la théorie de la dispersion de la lumière; par M. Challis (p. 452-467).

Mémoire faisant suite à une série de travaux sur des sujets analogues, et qui ne pourrait être analysé indépendamment de ces travaux antérieurs. On sait d'ailleurs que les opinions de M. Challis sur la théorie de la lumière sont contestées par plusieurs géomètres.

Lettre sur la théorie dynamique de la chaleur; par M. Joseph Gill (p. 477-478).

Relative à la discussion qui s'est élevée entre l'auteur et M. James Croll.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME II. (4e SÉRIE.)

Pages.

Recherches sur les chlorures et les bromures de phosphore; par M. Ernest Baudrimont 5

Mémoire sur l'application des phénomènes capillaires à la construction de divers thermométrographes; par M. E. Barbier 67

Des mouvements moléculaires des gaz; par M. Thomas Graham 107

Recherches sur la dilatation et la double réfraction du cristal de roche échauffé; par M. Fizeau 143

Second Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur; par M. Athanase Dupré 185

Recherches sur l'aimantation; par M. J. Nicklès 230

Lettre de M. Melsens aux Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique* 237

Rapport sur la salubrité de l'eau de la Seine entre le pont d'Ivry et Saint-Ouen, considérée comme eau potable; par M. Félix Boudet 238

Mémoire sur la conductibilité électrique et la capacité inductive des corps isolants; par M. J.-M. Gaugain 264

Recherches sur les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques; par M. F.-M. Raoult 317

Décomposition de l'acide urique par le brome et action de la chaleur sur l'alloxane; par M. E. Hardy 372

Sur les combinaisons hexyliques; par MM. Erlenmeyer et Wanklyn 380

Pages.

Produits accessoires de l'action du brome sur l'acide succinique; par M. A. Kekulé. 382
Recherches sur l'érythrite et ses dérivés; par M. Victor de Luynes. 385
Sur les alliages d'argent et de zinc; par M. Eug. Peligot. . 430
Transformation de l'aldéhyde en alcool; par M. Adolphe Wurtz. 438
Transformation du valéral en alcool amylique; par M. Ad. Wurtz. 441
Sur les couronnes de l'hydrogène phosphoré; par M. Coulier. 443
Sur le rapport de l'intensité du courant inducteur au courant induit; par M. A. Lallemand. 444

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Idées spéculatives sur la constitution de la matière; par M. Th. Graham. 457
Sur l'oxydation et la désoxydation effectuée par les peroxydes alcalins; par sir B.-C. Brodie. 461
Sur une nouvelle série d'oxydes métalliques; par M. Henri Rose. 470
Action de l'acide bromhydrique sur les acides polyatomiques; par M. A. Kekulé. 473
Action de l'acide iodhydrique sur les composés iodo-substitués; par M. A. Kekulé. 477
Recherches sur les acides organiques polyatomiques renfermant des atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux négatifs; par M. J. Wislicenus. 480
Sur les acides qu'on peut dériver des cyanures des radicaux oxygénés, des alcools diatomiques et triatomiques; par M. Maxwell Simpson. 484
Action du zinc sur un mélange d'iodure et d'oxalate de méthyle; par MM. E. Frankland et B.-F. Duppa. 486

Pages.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques azotées; par M. A. Strecker 488
Synthèse de l'acide butyrique; par M. Arnulf Schôyen. . . . 490
Sur l'iodocyanamylène; par M. Erlenmeyer. 492
Sur le carbonate tétréthylique ou orthocarbonate d'éthyle; par M. Henry Bassett. 492

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET.

Détermination du système cristallin et des constantes optiques du tartrate double de potasse et de soude; influence de la température sur ces constantes optiques; détermination des indices de réfraction de l'eau distillée et de l'huile de navets à diverses températures; par M. Müttrich. . . . 495
Sur la force coercitive de diverses espèces d'acier; par M. de Waltenhofen 497
Sur les spectres des corps simples et de leurs combinaisons; par M. Alexandre Mitscherlich 497
Sur les effets électriques de l'agitation des fils métalliques plongés dans les liquides; par M. Henrici. 497
Note sur la constitution du soleil; par M. Magnus. 497
Sur la formation de la glace dans la mer; par M. Edlund. 498
Sur la théorie de la décharge de la bouteille de Leyde; par M. Kirchhoff 499
Sur les propriétés de la glace; par M. Reusch. 500
Sur la théorie de la lumière; par M. Lorenz (deuxième Mémoire). 500
Sur le courant induit dans le circuit de la bouteille de Leyde; par M. Riess. 500
Sur un moyen de mesurer les angles d'un prisme à peu près équilatéral; par M. F. Place. 501
Sur la conductibilité du fer aimanté; par M. Holmgren. . . . 501

Pages.

Sur un pendule propre à faciliter les démonstrations des figures acoustiques de M. Lissajous; par M. G. Mos. . . . 501
Sur la grandeur d'une goutte liquide formée dans diverses circonstances; par M. Tate. 502
Sur quelques propriétés de la glace; par M. Reusch. 502
Sur la théorie dynamique de la chaleur; par M. Macquorn Rankine. 502
Sur de prétendues objections à la théorie dynamique de la chaleur; par M. James Croll. 503
Expériences sur le tourniquet électrique; par M. Tomlinson. . 503
Sur le climat de la terre aux temps paléozoïques; par M. Sterry Hunt. 503
Sur les propriétés électriques du papier-pyroxyline et de la poudre-coton; par M. Silliman jeune. 503
De l'influence des marées sur la rotation de la terre et sur le mouvement moyen de la lune; par M. James Croll. 503
Sur l'hypothèse des tourbillons moléculaires; par M. Macquorn Bankine. 504
Sur la cause physique de l'époque glaciaire; par M. Frankland. 505
Nouvelle méthode pour déterminer la chaleur spécifique des gaz sous pression constante; par M. Akin. 505
Sur la nature des vibrations calorifiques; par M. James Croll. 505
Sur l'expansion des liquides; par M. John James Waterston. 505
Sur la dynamique de la batterie galvanique; par M. Williamson. 506
Sur la cause du refroidissement produit par la tension des corps solides; par M. James Croll. 506
Sur la mesure des hauteurs par le baromètre et la réfraction atmosphérique considérées en ayant égard à la constitution de l'atmosphère qui résulte des observations de M. Glaisher; par M. Paul de Saint-Robert. 506
Sur de nouvelles figures liquides produites par la cohésion; par M. Tomlinson. 506
Sur les relations électriques des métaux plongés dans des substances fondues; par M. Gore. 507

Pages.

Recherches hydrodynamiques en rapport avec la théorie de la dispersion de la lumière; par M. Challis..... 507

Lettre sur la théorie dynamique de la chaleur; par M. Joseph Gill..... 507

Table des Matières du tome II (4e série)..... 508

PLANCHES.

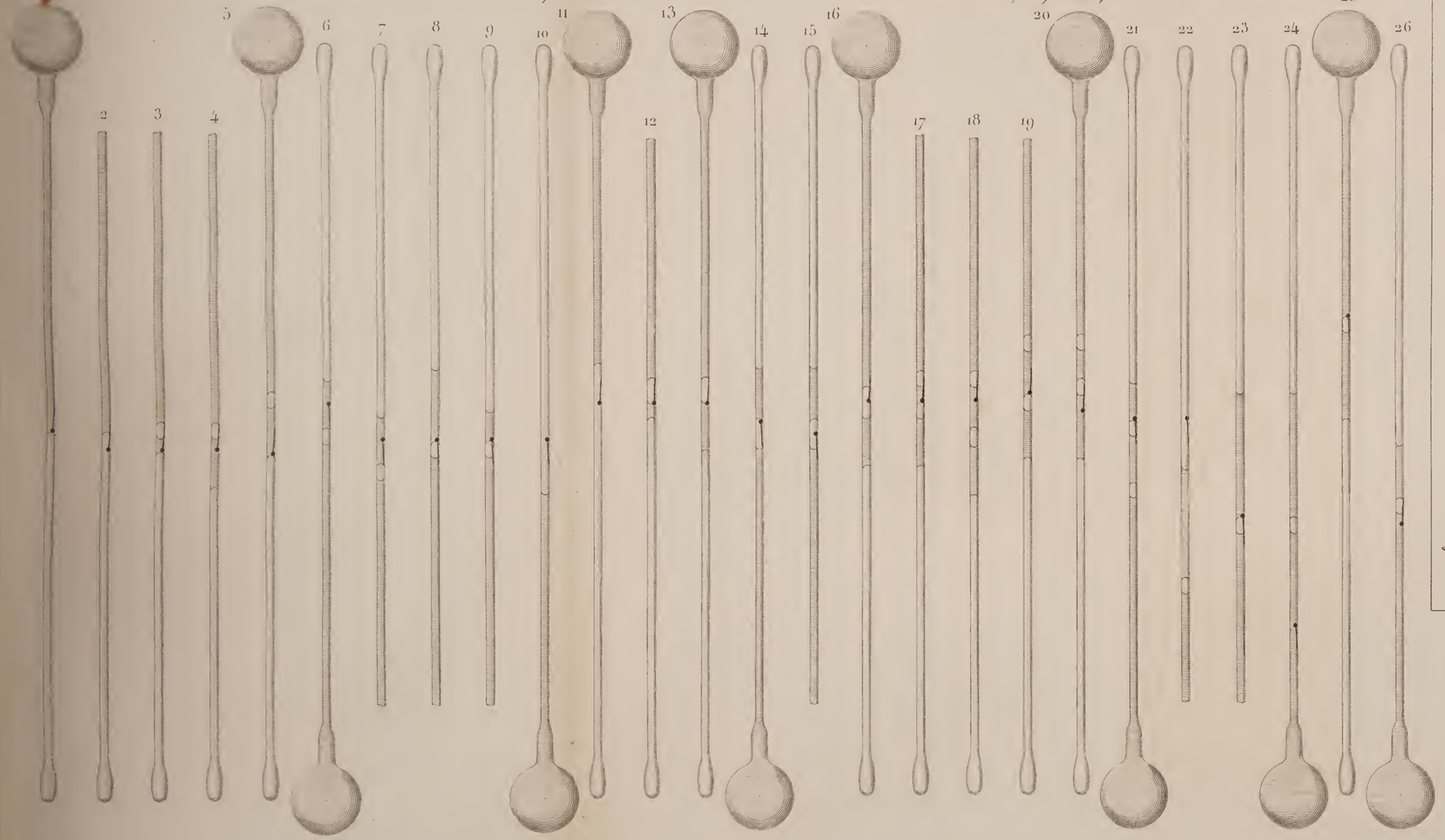
Pl. I. — Mémoire sur l'application des phénomènes capillaires à la construction de divers thermométrographes. — Des mouvements moléculaires des gaz.

Pl. II. — Mémoire sur la conductibilité électrique et la capacité inductive des corps isolants. — Recherches sur les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques.

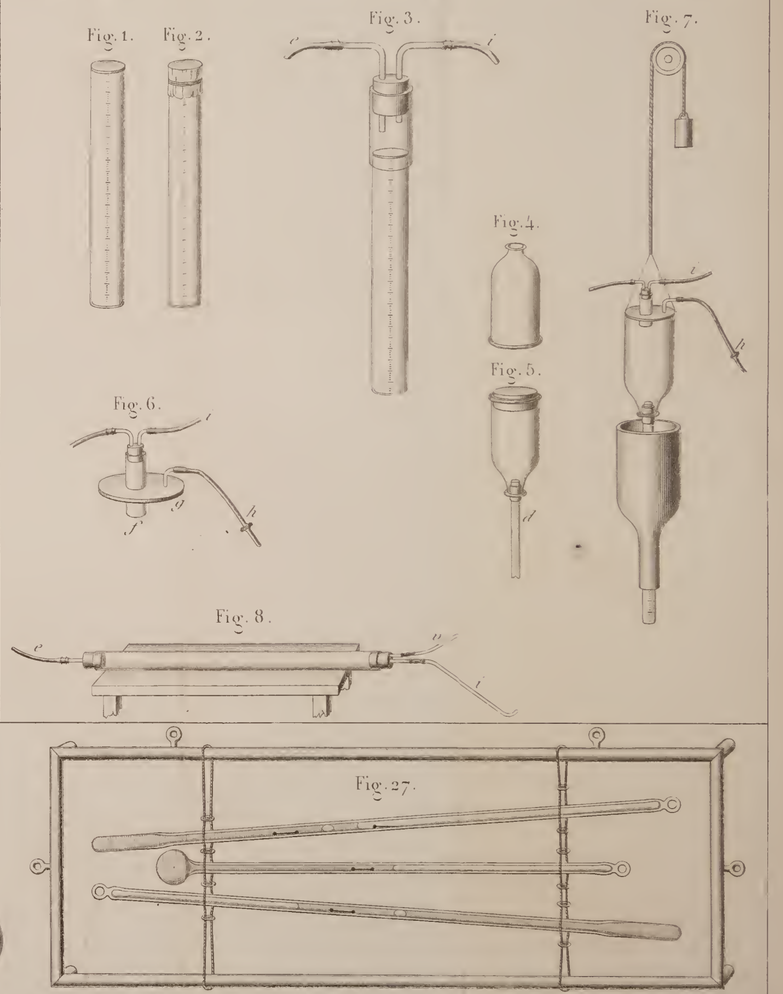
FIN DE LA TABLE DU TOME DEUXIÈME. (4e SÉRIE.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Mémoire sur l'application des phénomènes capillaires à la construction de divers thermométrographes, par M. E. Barbier.



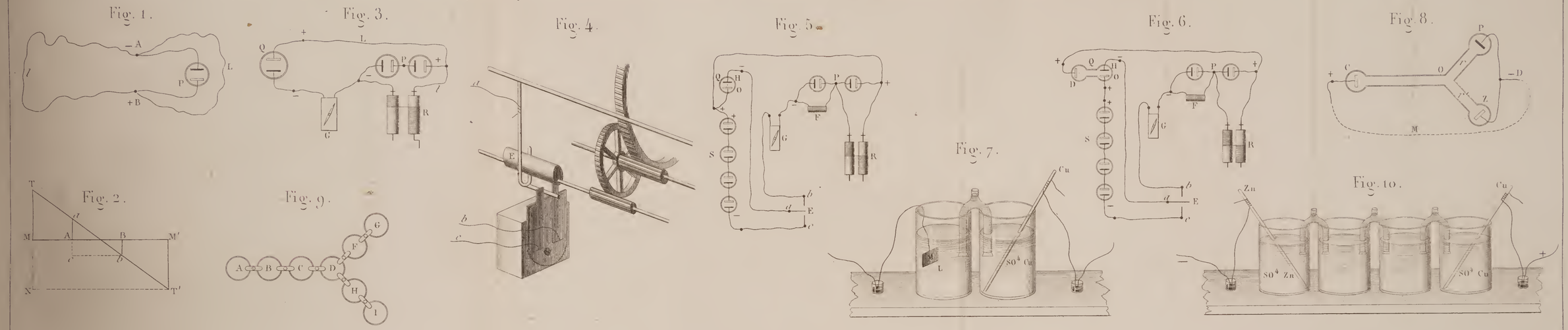
Des Mouvements moléculaires des Gaz, par M. T. Graham.



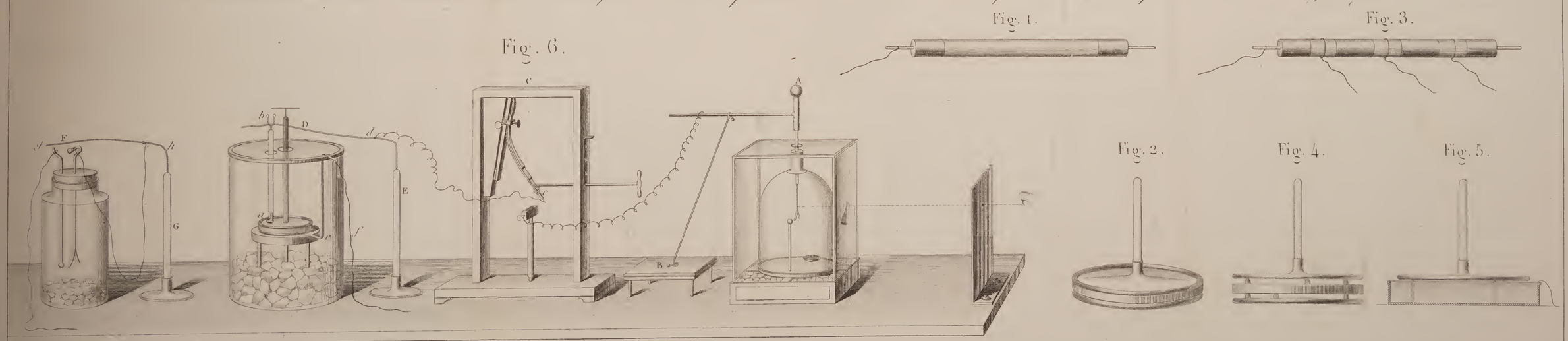
Lagny Imp. rue de la Bûcherie 1. à Paris

Didier sc

Recherches sur les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques, par F. M. Raoult.



Mémoire sur la conductibilité électrique et la capacité inductive des corps isolants, par L. M. Gaugain.



Legay imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris. Dulos sc.